

明細書

生分解性材料および該生分解性材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、生分解性材料および該生分解性材料の製造方法に関し、詳しくは、合成生分解性高分子材料からなり、耐熱性、形状保持性、強度、成形性の優れた生分解性材料、さらに熱収縮率が大きく熱収縮材として用いることができる生分解性材料およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 石油合成高分子材料からフィルム、容器、熱収縮材等の多種の製品が成形されているが、使用後の燃焼廃棄処理に問題が発生している。即ち、燃焼時に発生する熱及び排出ガスによる地球温暖化、更に燃焼ガス及び燃焼後残留物中の毒性物質による食物や健康への影響等の問題、廃棄処理廃棄埋設処理地の確保など、社会的な問題となっている。

これらの問題に対して、デンプンやポリ乳酸を代表とするなどの生分解性高分子は、石油合成高分子の廃棄処理の問題点を解決する材料として従来から注目されてきた材料である。生分解性高分子は、石油合成高分子に比べて、燃焼に伴う熱量が少なく自然環境での分解再合成のサイクルが保たれる等、生態系を含む地球環境に悪影響を与えない。中でも、強度や加工性の点で、石油合成高分子に匹敵する特性をもつ脂肪族ポリエステル系の樹脂は、近年注目を浴びてきた素材である。

[0003] 特に、ポリ乳酸は、植物から供給されるデンプンから作られ、近年の大量生産によるコストダウンで他の生分解性高分子に比べて非常に安価になりつつある点から、現在その応用について多くの検討がなされている。

ポリ乳酸は、その特性の面から見ても汎用の石油合成高分子に匹敵する加工性、強度を持つことから、その代替材料に最も近い生分解性樹脂である。またアクリル樹脂に匹敵する透明性からその代替や、ヤング率が高く形状保持性がある点からは電気機器の筐体等のABS樹脂の代替等、様々な用途への応用が期待される。

しかしながら、ポリ乳酸は60°C近辺と比較的低い温度にガラス転移点をもち、その

温度前後で所謂ガラス板が突然ビニル製のテープルクロスになってしまうというほどに、ヤング率が激減し、もはや低温時の形状を維持することが困難になるという、致命的な欠点を持つ。

かつ、160°Cと比較的高い融点に達するまでは溶融しないポリ乳酸の結晶部分が、大きな塊状を示さない微結晶であり、通常の結晶化度では結晶部分だけで全体の強度を支えるような構造になりにくくとも激しいヤング率変化の一因ではあるが、非結晶の部分が自由に動くようになる温度であるガラス転移点前後でその変化が起こることから、非結晶部分が60°C以上でほとんど分子間の相互作用を失うことに大きな原因があると言える。

[0004] 耐熱性を改善するため、放射線を照射して架橋構造を導入することは、従来より知られている。例えば、汎用樹脂である100°C付近で溶融するポリエチレンに対して100kGy程度の放射線を照射することで耐熱ポリエチレンが得られている。また、ポリマー単独では分解しやすい材料や架橋効率が低い材料では、反応性の高い多官能性モノマーを添加すると放射線による架橋を促進できることも知られている。

生分解性ポリマーに多官能性モノマーを添加する場合、通常、全体の5重量%以上の高濃度で添加されるが、高濃度に多官能性モノマーが添加された生分解性材料に放射線を照射しても100%反応させることは難しく、未反応モノマーが残留して架橋効率が悪くなり、加熱により容易に変形し、耐熱性が悪くなる問題がある。

一般に、生分解性材料はその99%以上が微生物の働きにより分解されるものとして分類されるため、多官能性モノマーを用いる架橋技術を生分解性材料について適用する場合には、多官能性モノマーの濃度によっては生分解性材料の範疇から外れることとなる。

なお、生分解性ポリマーについての耐熱性改善については、ポリ乳酸では放射線を照射しただけでは分解のみが生じ、有効な架橋が得られないことが知られている。

[0005] 一方、医療用途で用いられる生分解性材料として、特開2002-114921号公報(特許文献1)および特開2003-695号公報(特許文献2)で、耐熱性の改良ではなく、滅菌のために放射線を照射することが開示されている。

即ち、特許文献1では、生分解性ポリマーにトリアリルイソシアヌレート等の多官能

性モノマーを添加することで、加熱成形および放射線滅菌した後の重量平均分子量低下が初期の30%以下に抑制される組成物が提供されている。

特許文献2では、生体内で利用されるコラーゲン、ゼラチン、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等の高分子にトリアリルイソシアヌレート等の多官能性トリアジン化合物を含有させ、放射線を照射することで滅菌可能とした医用材料が提供されている。

前記特許文献1、2で提示された組成物は、生分解性ポリマーの熱成形時の熱履歴および放射線照射による滅菌過程での生分解性ポリマーの分子量低下を抑制するため、多官能性モノマーを添加している。

特許文献1ではフリーラジカルスカベンジャーの添加量が生分解性ポリマー100重量%に対して0.01重量%からの添加が好ましいとされ、かつ、実施例ではポリ乳酸100重量%に対して、フリーラジカルスカベンジャーとしてトリアリルイソシアヌレートを0.2重量%で添加され、 γ 線が20kGyで照射されている。

しかしながら、トリアリルイソシアヌレートの添加量が0.2重量%であると、 γ 線を20kGy照射しても、本発明者の追試によれば、架橋反応作用は殆ど発生せず、ゲル分率は3%未満であり、よって、殆ど架橋構造とはならず、耐熱性を付与することはできない。

特許文献2では、生分解性ポリマーにトリアリルイソシアヌレート等からなる多官能性トリアジン化合物を0.01重量%から添加されることが記載され、実施例ではポリ乳酸にトリアリルイソシアヌレートを1重量%添加し、25kGyで照射し、ゲル分率を67%としていることが開示されている。しかしながら、ゲル分率67%では、ポリ乳酸のガラス転移温度の60°C付近を越えた高温雰囲気下においては変形が生じやすく形状保持力が弱く、耐熱性が劣る点は改善されていない。

[0006] さらに、上記ポリ乳酸の耐熱性を図る方法として、雑誌「プラスチックエージ」(非特許文献1)に「高耐熱性ポリ乳酸射出成形グレード アドバンスト・テラマック」において、ナノオーダーの微細粒子の鉱物フィラーをポリ乳酸に混ぜ込んで、その粒子を核に比較的短い時間で結晶化度を上げる技術が開示されている。上記論文に記載された方法では、従来の数十分から数分のオーダーで金型から取り出すことが可能であり、現実的な製造が可能となりつつある。しかし、工業生産的なコストの面では改善は

見られるものの、不透明な粘土フィラーをポリ乳酸の1～5重量%以上も混合しているため、元々ポリ乳酸が持つ透明性が失われ、且つ元々ガラスのように光沢感のあるポリ乳酸表面がフィラーによってザラザラした手触りになり、見た目の悪さなどの欠点があり、利用できる製品が限られることとなる。

さらに、配合する鉱物フィラーは元の大きさ以上に分散させることは不可能であるため、強度的なバラツキが発生し易く、また、鉱物フィラーとベースの樹脂の間には基本的に結合はなく、補強効果はもっぱらフィラー自身の強度に依存するため、強度を高めるためにはフィラーの配合量を多くする必要があり、フィラー配合量を多くすると上記透明感や平滑性が損なわれる。さらにまた、フィラーを混合成形した場合、フィラーはベースの樹脂から外に出てくるブリード現象が経時的に起こやすい等の問題がある。

[0007] また、前記した高温下での形状保持力が無く、耐熱性の劣る欠点を改善する方法として、非結晶部分を減少させ、ポリ乳酸の結晶化度を90～95%に高めると、60℃以上における軟化を抑制し、その形状を保持することが可能になる。

しかしながら、ポリ乳酸の結晶化度を高める具体的な方法としては、射出成形などでポリ乳酸を一旦溶融させて様々な形状に成形した後、融点以下ガラス転移温度以上の温度で結晶化が進行していくまで長時間そのまま維持しておく必要がある。よって、例えば、ほんの数ミリから1センチ弱の厚みの部品を作るのに、射出成形後、數十分も加温しつつ金型内で維持する必要があり、工業生産的に利用できず現実的なものではない。

[0008] 生分解性材料を熱収縮材として用いる場合に関しては、一般的な熱収縮材のように100～120℃以上の温度で、かつ、40%以上の収縮率で収縮可能な、使い勝手の良い熱収縮材は、従来提供されていなかった。

この種の生分解性材料よりなる熱収縮材として、特開2003-221499号公報(特許文献3)で、ポリ乳酸系重合体とポリ乳酸系重合体以外の脂肪族系ポリエステルとの混合物に、ポリカルボジイミドを配合して透明性を向上させたポリ乳酸系熱収縮材が提供されている。

しかしながら、ポリ乳酸を含むポリ乳酸系熱収縮材では、ポリ乳酸はガラス転移温度

が50～60°Cであるため、加熱により変形し易く、耐熱性が劣る問題がある。また、特許文献3のポリ乳酸系熱収縮材では延伸時に、ポリ乳酸のガラス転移温度(60°C弱)より若干高い70～80°Cで加熱して延伸し、ポリ乳酸の融点以上で延伸していないため、加熱時における熱収縮は、変形に対する復元力が弱い結晶部分の収縮であるため、熱収縮率は30～40%程度に過ぎない問題がある。

[0009] また、セルロースやデンプンは水となじみのよい親水性の材料であり、水に濡れると一般的な石油合成高分子のように強度を保つことが非常に困難である。また、明確な融点をもった石油合成高分子のように融解させて成形することはできない。デンプンを成形するためには、一旦水を含んだ液体の様な溶融状態として成形した後に、必要に応じて水を乾燥除去する必要がある。デンプンは、水との混合状態では、柔軟性はあるものの強度が極めて弱く、逆に乾燥物は脆く且つ柔軟性に乏しくなる。

この特性は、デンプンやセルロースのもつ水酸基によるものである。すなわち、水酸基は、その強い分極性によって親水性を示すと同時に、水酸基同士が強固な水素結合を形成しており、この結合は熱に安定であるためである。そこでデンプンを加熱溶融させて石油合成高分子のように成形可能とすることを目的に、特許第2579843号、特許3154056号で、デンプンの水酸基をエステル化などで修飾し、疎水化したデンプン誘導体が開示されている。

[0010] しかし、このような疎水化されたエステル化デンプン誘導体は、非常に伸びに乏しく脆いものとなる。例えば、前述の脂肪酸を用いたエステル化においては、置換基の脂肪酸として最も低分子な酢酸を用いた酢酸エステルデンプンの場合、強度はそこそこあるものの、伸びが殆どなく、非常に高いヤング率を有し、ガラスのような性質の非常にもろい樹脂となる。

エステル化に用いる脂肪酸をより高分子量のもの、即ち、高級脂肪酸を用いれば、デンプン同士の分子間力が低下し、そのため変形しやすくなり、伸びを与える事ができる。しかし、その分子間力低下の当然の代償として強度が低下してしまうことになる。

実際に市販化されている疎水化デンプン誘導体の製品では、疎水化デンプン誘導体単独ではなく、特表平8-502552(特許文献4)に開示されているように生分解性

ポリエステルを加えたり、或いは鉱物フィラーを混練することによって、強度や伸びを改良されたものとなっている。

しかしながら、生分解性ポリエステルの添加は疎水性デンプン自身の強度特性を改善するものではなく、混合した生分解性ポリエステルの特性に近付くだけであり、添加する生分解性ポリエステル単独より当然、強度的に劣るものとなるため高価な疎水性デンプンをわざわざ使用する必要性に疑問がある。また、鉱物フィラーを配合した場合には平滑性や透明性が損なわれて、用途が限定されたものとなる。

[0011] また、強度を高めるために、放射線を照射して架橋構造とすることは従来より知られている。しかしながら、天然生分解性多糖類のデンプンおよびセルロース、それらの誘導体は、本来、放射線分解型の物質であり、放射線を受けると分解する物質である。このようなデンプンおよびセルロースの誘導体の放射線架橋については、水との高濃度混合物に加熱などの処理を施した物に照射することで初めて電離性放射線架橋物とすることが知られている。即ち、放射線による架橋には水が必須であり、放射線を使用しないで化学的に結合させる場合においても、水を含まない系での反応はほとんど皆無であった。

よって、疎水性デンプン誘導体は水には全く不溶であるため、水との混練は不可能であり、したがって、従来の放射線架橋技術では架橋は出来なかった。また、一般的にデンプンの架橋の化学処理に使用されるアルデヒド等の架橋剤でも架橋は不可能であった。

[0012] 特許文献1:特開2002-114921号公報

特許文献2:特開2003-695号公報

特許文献3:特開2003-221499号公報

特許文献4:特表平8-502552号公報

非特許文献1:「高耐熱性ポリ乳酸射出成形グレード アドバンスト テラマック」

(「プラスチックエージ」2003年4月号 第132頁ー第135頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は上記問題に鑑みなされたもので、生分解性材料の耐熱性を改良して、フ

イルム、包装材、保護材、シール材等として、従来プラスチックで成形されている製品の代替品として好適に用いることができ、生分解性能を有することにより使用後の廃棄処理問題の解決が図れる生分解性材料および、工業生産上も実用性のある製造方法を提供することを課題としている。

詳細には、第一の課題は、ガラス転移点以上で激しく低下する形状保持性を改良して耐熱性を付与し、かつ、透明性、表面光沢感および平滑性を損なわない耐熱性を有する生分解性材料を提供することにある。

第二の課題は、熱収縮性が大きく、且つ、高温環境下で好適に使用でき、熱収縮材として用いることができる生分解性材料を提供することにある。

第三の課題は、疎水性多糖類誘導体に、他の物質の配合量を多くせずに、石油合成高分子の代替材料としるまでに強度と伸びを両立できる生分解性材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0014] 前記第一の生分解性材料の耐熱性を高める課題を達成するため、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、生分解性脂肪族ポリエステルにアリル系モノマーを混合し、放射線照射等により、一定条件以上の分子同士の架橋を行うことでこの問題を解決できることを見出した。特に、従来は放射線崩壊型で一般的なモノマーでは架橋しないと考えられてきたポリ乳酸について、アリル系モノマーにて非結晶部分を十分に架橋させることで、その高温における形状保持性を大きく改善できることを知見した。
- [0015] 上記知見に基づいて、第1の発明として、全重量の95重量%以上99重量%以下が生分解性脂肪族ポリエステルからなり、該生分解性脂肪族ポリエステルのゲル分率(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)が75%以上95%以下となる架橋構造である耐熱性を有する生分解性材料を提供している。
- [0016] 上記ゲル分率の測定は、フィルムの所定量を200メッシュの金網に包み、クロロホルム溶剤の中で48時間煮沸し、溶解したゾル分を除き金網中に残ったゲル分を50°Cで24時間乾燥しその重量を求められ、ゲル分率は次式により算出している。
$$\text{ゲル分率} (\%) = (\text{ゲル分乾燥重量}) / (\text{初期乾燥重量}) \times 100$$
- [0017] 上記のように、第1の発明の生分解性材料は、主たる成分を生分解性脂肪族ポリエ

ステルからなるポリマーのゲル分率を75%以上とし、75%以上を架橋構造として、ポリマー内に無数の三次元網目構造を生成しているため、ポリマーのガラス転移温度以上でも変形しない耐熱性を持たせることができる。よって、生分解性材料の欠陥であった耐熱性を改善でき、従来の石油合成高分子からなる樹脂製品と同様の形状保持性を備え、その代替品として利用でき、かつ、生分解性を有するため、廃棄処理問題を解決することができる。

[0018] 第1の発明の耐熱性を有する架橋構造の生分解性材料の製造方法としては、生分解性脂肪族ポリエステル100重量%にアリル基を有するモノマー1.2~5重量%を混練し、この混練物を加熱加圧でプレスした後に急冷して所要形状に成形した後、電離性放射線を照射して架橋反応を生じさせて、上記生分解性脂肪族ポリエステルの全重量の75%以上を架橋させる方法を用いることが好ましい。

[0019] 特に、上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、上記アリル基を有するモノマーとしてトリアリルインシアヌレートあるいはトリアリルシアヌレートを用いることが好ましい。

即ち、本発明の本来の目的は、様々な特性において汎用石油合成高分子と同等の特性を持ち、それを代替しうる生分解性を提供することにある。したがって、本発明の目的に供される生分解性脂肪族ポリエステルは、例えば、ポリ乳酸、そのL体、D体、または混合物、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどが上げられる。これらを単独あるいは2種類以上を混合して利用可能であるが、コスト面や特性面からは、特にポリ乳酸類が適している。

さらに、これらへの添加物として、柔軟性を向上させる目的で、グリセリンやエチレングリコール、トリアセチルグリセリンなどの常温では液状の可塑剤、あるいは常温では固体の可塑剤としての、ポリグルコール酸やポリビニルアルコール等の生分解性樹脂、あるいはポリ乳酸に少量の他の生分解性脂肪酸ポリエステルを可塑剤として添加することは可能であるが、本発明においては必須ではない。

[0020] 脂肪族ポリエステルに混合するモノマーとしては、一分子内に二つ以上の二重結合を持つアクリル系およびメタクリル系のモノマー、例えば1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート(以下、TMPTと記す)などでも効

果はあるが、比較的低濃度で高い架橋度を得るには、次に挙げるアリル基を有するモノマーが有効である。

トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメタアリルシアヌレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、ジアクリルクロレンテート、アリルアセテート、アリルベンゾエート、アリルジプロピルイソシナヌレート、アリルオクチルオキサレート、アリルプロピルフタレート、ビチルアリルマレート、ジアリルアジペート、ジアリルカーボネート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルフマレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマロネート、ジアリルオキサレート、ジアリルフタレート、ジアリルプロピルイソシアヌレート、ジアリルセバセート、ジアリルサクシネート、ジアリルテレフタレート、ジアリルタトレート、ジメチルアリルフタレート、エチルアリルマレート、メチルアリルフマレート、メチルメタアリルマレート。

特にその中でも望ましいのは、トリアリルイソシアヌレート(以下、TAICと記す)、トリメタアリルイソシアヌレート(以下TMAIC)である。特にTAICはポリ乳酸に対する効果が高い。また、TAIC、TMAICと、加熱によって相互に構造変換しうる、トリアリルシアヌレートおよびトリメタアリルシアヌレートも実質的に効果は同様である。

[0021] 前記電離性放射線としては γ 線、エックス線、 β 線或いは α 線などが使用できるが、工業的生産にはコバルト-60による γ 線や電子加速器による電子線が好ましい。

なお、架橋構造を導入するために、電離性放射線を照射しているが、化学開始剤を混合して橋かけ反応を発生させても良い。

この場合、生分解性材料にその融点以上の温度でアリル基を有するモノマーと化学開始剤とを加え、よく混練し、均一に混ぜた後、この混合物からなる成形品を、化学開始剤が熱分解する温度まで上げている。

本発明に使用することができる化学開始剤は、熱分解により過酸化ラジカルを生成する過酸化ジクミル、過酸化プロピオニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、過酸化ジアシル、過酸化ベラルゴニル、過酸化ミリストイル、過安息香酸-*t*-ブチル、2, 2'-アジビスイソブチルニトリルなどの過酸化物触媒又はモノマーの重合を開始する触媒であればいずれでもよい。架橋は、放射線照射の場合と同様、空気を除いた不活性雰囲気下や真空中で行うのが好ましい。

[0022] さらに、前記第1の課題を解決するため、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、生分解性脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体の両者を架橋により一体化させることで、上記問題を解決できることを見出した。

上記「一体化」とは、両成分が元来单一では溶解可能な溶媒に、架橋により不溶化した物の成分として、両者の一部が少なくとも含まれることを指す。

上記知見に基づいてなされた第2の発明は、生分解性脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体の両者が架橋により一体化している耐熱性架橋物からなる生分解性材料からなる。

この第2の発明の耐熱性を有する生分解性材料を製造する方法としては、生分解性脂肪族ポリエスエル、疎水性多糖類誘導体、多官能性モノマーの3種を、該生分解性脂肪族ポリエスエルの融点以上の温度において、均一に混合した後に、該混合物に電離性放射線を照射する方法が採用される。

[0023] 前記第2の発明の耐熱性を有する架橋構造の生分解性材料においても、生分解性脂肪族ポリエステルを疎水性多糖類誘導体と架橋して一体化し、ポリマー内に無数の三次元網目構造としているため、ポリマーのガラス転移温度以上でも変形しない耐熱性を付与することができる。特に、実質的な溶融成形温度が、生分解性脂肪族ポリエステルの融点および疎水性多糖類誘導体の軟化点以上の150°C～200°C以下とすると、該温度近傍の高温時における抗張力が30～70g/mm²で且つ伸び率が20～50%で、伸びを小さく、抗張力を大とすることができます。

このように、高温下において、伸び率を小さく抗張力を大とし、変形しにくくしているため、高温時の形状保持力を備え、生分解性材料の欠点であった耐熱性を改善しているため、工業製品として汎用し得るものとなる。よって、従来の石油合成高分子からなる汎用樹脂製品と同様の形状保持力を備え、その代替品として利用でき、かつ、生分解性を有するため廃棄処理問題を解決することができる。

[0024] 第2の発明の耐熱性を有する架橋構造の生分解性材料において、生分解性脂肪族ポリエステルとしては前記第1の発明と同様なポリ乳酸等が用いられ、架橋型多官能性モノマーも第1の発明と同様なアリル基を有するモノマーが好適に用いられ、電離性放射線も第1の発明と同様な放射線が好適に用いられると共に、電離性放射線

の照射に代えて、化学開始剤を混合して架橋反応を発生させても良い。

[0025] さらに、前記第二の課題を解決するため、第3の発明として、熱収縮率を大きくでき、熱収縮材として用いることができる生分解性材料を提供している。

該第3の発明は、生分解性脂肪族ポリエステルと低濃度のアリル基を有するモノマーの混合物からなり、電離性放射線の照射あるいは化学開始剤の混合で架橋構造とされた状態で加熱下で延伸されており、延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%以下の範囲で収縮する構成としている熱収縮性を有する生分解性材料からなる。

[0026] 詳細には、生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、架橋によるゲル分率(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)は10~90%で、140°C以下で収縮率が10%未満で、160°C以上で収縮率が40~80%としている。

前記熱収縮率とは、下記のように定義される。

シートの場合は、

$$(長さ) 収縮率(%) = (収縮前長さ - 収縮後長さ) / (収縮前の長さ) \times 100$$

チューブの場合は、

$$(内径) 収縮率(%) = (収縮前内径 - 収縮後内径) / (収縮前内径) \times 100$$

したがって、収縮率50%は元の長さ(内径)の1/2(50%)になり、

収縮率80%は元の長さ(内径)の20%になる。

[0027] このように、第3の発明では、上記架橋型多官能性モノマーの添加量をある程度ゲル化する範囲内で、且つ、出来るだけ少量として低濃度にすることにより、後工程での電離性放射線の照射時にゲル分率を10~90%、好ましくは50~70%になるようにして、耐熱性を高めると同時に収縮率を高くしている。ゲル分率は低すぎると当然のことながら記憶形状すべきネットワークが形成されず収縮しない。

従来の石油合成樹脂の熱収縮材で収縮に必要なゲル分率が10~30%であるのに対して、本発明では、脂肪族ポリエステル、特に、ポリ乳酸のゲル分率を90%まで高めても熱収縮性を付与できるようにしている。

なお、ゲル分率が余り高すぎると、架橋したネットワークが強固すぎて収縮する力は高いものの変形量、即ち、延伸できる量が小さくなり、その結果、収縮率としては小さ

くなるため、ゲル分率は前記したように50～70%が好ましい。

[0028] 前記第3の発明の熱収縮性を有する生分解性材料の製造方法は、基本的には、生分解性原料中に架橋型多官能性モノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を加熱加圧でプレスした後に急冷して所要形状に成形した後、電離性放射線を照射して架橋反応を生じさせ、ゲル分率を10%以上90%以下とし、上記電離性放射線の照射後に、上記生分解性ポリマーの溶融温度以上で、生分解性ポリマーの融点+20°C以下の範囲で加熱しながら延伸させて形成している。

[0029] 第3の発明の熱収縮性を有する架橋構造の生分解性材料において、生分解性脂肪族ポリエステルとしては前記第1の発明と同様なポリ乳酸等が用いられ、架橋型多官能性モノマーも第1の発明と同様なアリル基を有するモノマーが好適に用いられ、電離性放射線も第1の発明と同様な放射線が好適に用いられると共に、電離性放射線の照射に代えて、化学開始剤を混合して架橋反応を発生させても良い。

[0030] さらに、前記第三の課題を解決するため、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、疎水性多糖類誘導体に多官能性モノマーを混練したのちに電離性放射線を照射することで初めて放射線架橋が可能であり、このように放射線で架橋された酢酸エステル化デンプンやセルロース等の疎水性多糖類誘導体は、強度や伸びに優れたものであることを知見した。

上記知見に基づいて、第4の発明として、疎水性多糖類誘導体にアリル基を有するモノマー等の架橋型多官能性モノマーが添加され、ゲル分率(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)が10～90%の架橋構造とされていることを特徴とする生分解性材料を提供している。

前記第4の発明の生分解性材料の製造方法は、疎水性多糖類誘導体に多官能性モノマーを添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、該成形品を電離性放射線で照射して架橋反応を生じさせて架橋構造としている。

第4の発明の生分解性材料において、架橋型多官能性モノマーも第1の発明と同様なアリル基を有するモノマーが好適に用いられ、電離性放射線も第1の発明と同様な放射線が好適に用いられると共に、電離性放射線の照射に代えて化学開始剤を混合して架橋反応を発生させても良い。

発明の効果

[0031] 上述した如く第1ー第4の発明の生分解性材料は、いずれも耐熱性を高めているため、広い分野に適用可能となる。特に、生分解性である点から自然界において生態系に及ぼす影響が極めて少ないとから、大量に製造、廃棄されるプラスチック製品全般の代替材料として応用することができる。また、生体への影響がない点から、生体内外に利用される医療用器具への適用にも適した材料となる。

第1の発明の耐熱性を有する生分解性材料では、ゲル分率を75%ー95%としていることにより、生分解性脂肪族ポリエステルの耐熱性を大幅に改善することができる。

また、第2の発明の耐熱性を有する生分解性材料は、生分解性脂肪族ポリエステル、特にポリ乳酸の60℃以上における形状保持性を向上させることができる。また、ポリ乳酸に高温時における強度維持のために配合する疎水性多糖類誘導体を用いているため、鉱物フィラーを用いる場合に生じるポリ乳酸の透明性や表面光沢などを大きく損なうことがない。かつ、工業生産的にも多少設定温度を高めにする必要があるものの、従来の射出成形設備で生産性を低下することなく生産することができる。かつ、疎水性多糖類誘導体も生分解性である点から、自然界において生態系に及ぼす影響が極めて少ないとから、大量に製造、廃棄されるプラスチック製品全般の代替材料としての応用が期待される。

第3の発明の熱収縮性を有する生分解性材料では、延伸により5倍程度まで延伸させることができると共に、この延伸させた熱収縮材を融点以上に加熱すると、形状記憶している網目により収縮率40ー80%程度のまで熱収縮させることができる。かつ、ポリ乳酸のガラス転移温度程度では溶融しない結晶部分と網目とにより形状が変形せず、耐熱性を有するものとなる。

第4の発明の生分解性材料は、電離性放射線による疎水性多糖類誘導体の架橋を初めて可能とし、また、疎水性多糖類誘導体の欠点である強度を分子の架橋効果で大幅に改善することができ、特に高温時における効果が期待できる。かつ、疎水性多糖類誘導体も生分解性である点から、自然界において生態系に及ぼす影響が極めて少ないとから、大量に製造、廃棄されるプラスチック製品全般の代替材料とし

ての応用が期待される。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明の第1実施形態の実施例1～5および比較例1～8についての電子線照射量とゲル分率の関係を示すグラフである。

[図2]本発明の第1実施形態の実施例1～5および比較例1～8についての180°C雰囲気下での引張試験における抗張力と電子線照射量の関係を示すグラフである。

[図3]本発明の第1実施形態の実施例1～5および比較例1～8についての180°C雰囲気下での引張試験における破断伸びと電子線照射量の関係を示すグラフである。

[図4]本発明の第2実施形態の実施例6～11および比較例9～18について、電子線照射量とゲル分率の関係を示すグラフである。

[図5]本発明の第2実施形態の実施例6～8および比較例15, 16についての、100°Cにおける引張試験で抗張力と伸びの関係を示すグラフである。

[図6](A)～(D)は本発明の第3実施形態のシートの架橋構造、延伸構造、ガラス転移温度時の構造、熱収縮構造をそれぞれ示す概略図である。

[図7](A)～(D)は架橋構造とされていない場合の概略図である。

[図8]電子線照射量とゲル分率の関係を示すグラフである。

[図9]収縮温度と収縮率の関係を示すグラフである。

[図10]本発明の第4実施形態の実施例12、13、18、19および比較例27についての、電子線照射量に対するゲル分率の変化を示すグラフである。

[図11]本発明の第4実施形態の実施例12および比較例27についての、電子線照射量に対する引張破断強度の変化を示すグラフである。

符号の説明

[0033] A 結晶部分
B 非結晶部分
C 網目

発明を実施するための最良の形態

[0034] 第1の実施形態の生分解性材料は、第1の発明の耐熱性架橋物からなる生分解性材料である。該生分解性材料は、全重量の95重量%以上99重量%以下が生分解

性脂肪族ポリエステルからなり、該生分解脂肪族ポリエステルのゲル分率(ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量)が75%以上95%以下となる架橋構造としている。

[0035] 上記生分解性脂肪族ポリエステルに対して架橋反応を促進するため、アリル基を有するモノマーを、生分解性脂肪族ポリエステル100重量%に対して1. 2~5重量%配合している。なお、3重量%でも架橋反応を促進するため、1. 2~3重量%が好ましい。

上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用いている。柔軟性を向上させる目的で、前記した可塑剤を添加してもよい。

上記脂肪族ポリエステルに混合するモノマーとしては、前記したアリル基を有するモノマーが有効で、特に、トリアリルイソシアヌレート(以下、TAICと記す)、トリメタアリルイソシアヌレート(以下TMAIC)が好適に用いられる。

添加する上記モノマーは生分解性ポリマー100重量%に対して、0. 5重量%以上で架橋が認められるが、本発明の目的である高温時の強度向上効果が確実なゲル分率75%以上を達成するためには、モノマー濃度は1. 0重量%ではなく、1. 2重量%以上必要である。但し、3重量%以上に増やしても効果の差は余りなく、5重量%以上では効果に殆ど差がない。生分解性プラスチックとしての使用を勘案すれば、分解が確実な多糖類を多くすることが望ましく、従って、モノマーの配合量は前記の1. 2~5重量%、好ましくは1. 2~3重量%の範囲である。

[0036] 上記第1実施形態の生分解性材料は、その融点が150°C以上~200°C以下、融点近傍の高温下における抗張力20~100g/mm²で且つ伸び率が30~100%で伸びが小さく抗張力が大としている。

上記のように、融点近傍の高温下において、伸び率を小さく抗張力を大として、変形しにくくしているため、高温時において形状保持力を備え、耐熱性を高めることができため、工業上や実用品上において汎用しえるものとなる。

[0037] 前記第1の発明の生分解性材料は製造方法として、生分解性脂肪族ポリエステル100重量%にアリル基を有するモノマー1. 2~5重量%を混練し、この混練物を加熱加圧でプレスした後に急冷して所要形状に成形した後、電離性放射線を照射して架橋反応を生じさせて、上記生分解性脂肪族ポリエステルの全重量の75%以上を架

橋させる方法を用いている。

[0038] 電離性放射線の照射量はモノマーの濃度にも多少依存し、5～10kGyでも架橋は認められるが、架橋効果および高温時の強度向上効果が出てくるのは20kGy以上で、より望ましくは効果が確実な30kGy以上である。また、脂肪族ポリエステルとして好ましいポリ乳酸は、樹脂単独では放射線で崩壊する性質を持つため、必要以上の照射は架橋とは逆に分解を進行させることになる。したがって、照射量は150kGy程度までで、好ましくは100kGy以下である。好ましくは20kGy～50kGyである。

[0039] 詳細には、脂肪族ポリエステルが、加熱により軟化する温度に加熱した状態か、或いはクロロホルムやクレゾール等に溶解しうる溶媒中に溶解・分散した状態とする。次にそこにアリル基を有するモノマーを添加し、これらをできるだけ均一に混合する。その後、再び加熱などにより軟化させて所望の形状に成形する。この成形は、その加熱軟化あるいは溶媒に溶解した状態のまま続けて成形を行ってもよいし、一旦冷却あるいは溶媒を乾燥除去したから再び加熱軟化させて射出成形などで所望の形状に成形してもよい。

ついで、上記成形品に電離性放射線を照射して架橋反応を発生させている。

なお、架橋構造するために、電離性放射線を照射しているが、前記した化学開始剤を混合して架橋反応を発生させても良い。

[0040] 本実施形態では、ポリ乳酸100重量%を溶解した状態で、TAIC(トリアリルイソシアヌレート)を1.2～5重量%で配合して混練し、この混合物を180°Cで加圧加熱成形(熱プレス)した後、約100°C/分で急冷して常温として所要厚さのシートとして成形している。

該シートを空気を除いた不活性雰囲気中で、加圧電圧2MeV、電流値1mAで電子線を20～100kGyで照射し、TAICによりポリ乳酸の分子の架橋を進行させ、架橋終了状態で、ゲル分率を75%～95%としている。

[0041] 上記耐熱性架橋物は、ポリ乳酸の融点である160°Cよりも高温の180°Cで、抗張力を20～100g/mm²で、且つ伸び率を100～30%とし、高温環境下で伸びが小さく抗張力を大とし、形状保持力を大としている。

[0042] (実施例1)

脂肪族ポリエステルとして、微粉末状のポリ乳酸(三井化学製 レイシアH-100J)を使用した。ポリ乳酸を略閉鎖型混練機ラボプラストミルにて、180°Cで融解させ、透明になるまで十分溶融混練した中に、アリル系モノマーの1種であるTAIC(日本化成株式会社製)をポリ乳酸に対して1. 2重量%添加し、回転数20rpmで10分間良く練って混合した。その後、この混練物を180°C熱プレスにて1mm厚のシートを作製した。

上記シートを、空気を除いた不活性雰囲気下で電子加速器(加速電圧2MeV 電流1mA)により電子線を20kGy～100kGy照射し、得られた放射線架橋物を実施例1とした。

[0043] (実施例2～5)

TAICの混合した濃度を1. 5重量%、2重量%、3重量%、5重量%としたこと以外は実施例1と同様にした。

[0044] (比較例1～5)

電子線照射量を0kGy～10kGyしたこと以外は、実施例1～5と同様にして、それぞれ比較例1～5とした。

(比較例6)

またTAICを混合しなかったことと、電子線照射量を0～100kGyしたこと以外は、実施例1と同様にして比較例6とした。

(比較例7、8)

TAICの混合した濃度を0. 5重量%、1. 0重量%としたこと以外は比較例6と同様にした。

[0045] 以上の実施例および比較例の製造条件を表1に示す。

[0046] [表1]

T A I C 濃度	電子線照射量	
	0 ~ 1 0 k G y	2 0 ~ 1 0 0 k G y
0 %		比較例 6
0 . 5 %		比較例 7
1 . 0 %		比較例 8
1 . 2 %	比較例 1	実施例 1
1 . 5 %	比較例 2	実施例 2
2 . 0 %	比較例 3	実施例 3
3 . 0 %	比較例 4	実施例 4
5 . 0 %	比較例 5	実施例 5

[0047] (実施例および比較例の評価)

各実施例および比較例について、(1)ゲル分率、および(2)高温引張試験の評価を行った。結果をそれぞれ図1、図2に示す。

[0048] (高温引張試験評価)

幅1cm長さ10cmの長方形に、サンプルを成型したのちに、180°C恒温槽内でチャック間2cm、引張速度10mm／分にて引っ張り、破断強度と破断伸びを測定した。

測定はサンプルが該恒温槽内で同温度に達したあとに行った。

破断強度(kg/cm^2) = 破断時の引張強度 / (サンプル厚み × サンプル幅)

破断伸び(%) = (破断時のチャック間距離 - 2cm) / 2cm × 100

[0049] (実施例および比較例の評価結果)

各実施例および比較例の電子線の照射量と、ゲル分率と、モノマー濃度の関係を図1に示す。

[0050] 図1に示すように、TAICを添加しなかった比較例6には架橋反応が発生せずゲル分率は0であり、モノマー濃度を0.5重量%とした比較例7も照射量を多くしても、殆ど架橋せずゲル分率は最大7%程度であり、モノマー濃度を1.0重量%として比較例8もゲル分率は最大で70%程度であった。

また、比較例1～5ではTAIC濃度が1.2重量%以上でも、放射線照射量が10kGy程度ではゲル分率が12～67%であった。

実施例1～5では、ゲル分率はいずれのTAIC濃度でも、電子線の照射量が30～50kGyで最大となり、ゲル分率は75%を越え、実施例4、5では95%に達していた。また、照射量を20kGyとすると、ピークの約8割～9割の効果であることがわかった。さらに、実施例1、2、3では照射量が増えると、徐々にゲル分率は減少していき、グラフには例示しないが、150kGyでピーク時のゲル分率の5～6割、200kGyではもはや5割り以下の3割程度まで低下した。

[0051] 図2に各実施例と比較例の高温時の抗張力と電子線照射量との関係を示し、図3に電子線照射量と破断伸び率との関係を示す。

まず、比較例1～5のうち、電子線を照射しない0kGyとした比較例6は、融点160°Cを越える180°Cではすべて溶融して柔らかくなって伸び、抗張力を発生することなく切れた。図3では破断伸びは便宜上グラフ外に無限大と表示したが、実際は測定不能であった。

[0052] 10kGy照射時では、TAIC濃度が1.2重量%未満の比較例6～8は依然強度(抗張力)が0であるが、実施例と同じ濃度である比較例1～5では抗張力が測定できる範囲になってくる。しかし、この時点では、図3に見るように伸びが大きい。すなわち、大きく変形して初めて抗張力が発生しており、実質的には容易に変形を起こす範囲

となる。

さらに20kGy以上の照射範囲、すなわち実施例1～5の範囲では、伸びが低下すると同時に抗張力が発生するようになり、抗張力20～100g/mm²で且つ伸び率が100～30%であった。

本発明の目的が高温時の変形性を改善することにあることを考えると、伸びが小さく抗張力が大きいことが重要といえる。抗張力はゲル分率と同様に20kGyで高くなるが、ピークは30～50kGyで100kGy以上では低下した。

比較例7～8では、特に図3に表す破断伸びが実施例1～5のように低い状態にならず、耐熱性が不十分であることがわかる。またTAICを全く含まない比較例6では、いずれの照射量でも溶けて抗張力測定不能のため、図2、3への表示は略した。

上記実施例と比較例との高温時における抗張力と破断伸び率とより、本発明に係わる実施例では高温環境下において形状保持力が強く、容易に変形せず、耐熱性を有するものであることが確認できた。

[0053] 次ぎに、第2実施形態について説明する。

第2実施形態の生分解性材料は第2の発明の耐熱性架橋物からなる生分解性材料である。

該第2実施形態の生分解性材料は、生分解性脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体の両者を架橋により一体化させ、ガラス転移点以上で激しく低下する形状保持性を改良して耐熱性を付与し、かつ、透明性、表面光沢感および平滑性を損なわない物性を付与している。

[0054] 第2実施形態の生分解性材料では、ゲル分率(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)が50%～95%の架橋構造としている。

このように、主たる成分は生分解性脂肪族ポリエステルからなるポリマーのゲル分率を50%以上、望ましくは65%以上とし、生分解性脂肪族ポリエステルを疎水性多糖類誘導体と架橋して一体化し、ポリマー内に無数の三次元網目構造としているため、ポリマーのガラス転移温度以上でも変形しない耐熱性を付与することができる。

[0055] 上記生分解性脂肪族ポリエステルとしては、第1の発明と同様に、ポリ乳酸が好適に用いられる。

上記架橋して生分解性脂肪族ポリエステルと一体化させる疎水性多糖類誘導体としては、トウモロコシデンプン、馬鈴薯デンプン、甘藷デンプン、小麦デンプン、米デンプン、タピオカデンプン、サゴデンプンなどのデンプンを原料とする、メチルデンプン、エチルデンプンなどのエーテル化デンプン誘導体、酢酸エステルデンプン、脂肪酸エステルデンプンなどのエステル化デンプン誘導体、及びアルキル化デンプン誘導体が挙げられる。

また、疎水性多糖類誘導体としては、セルロースを原料とするデンプン同様の誘導体、およびプルランなどの他の多糖類の誘導体も利用可能である。

[0056] 上記疎水性多糖類誘導体は単独あるいは2種類以上を混合して利用可能であるが、脂肪族ポリエステルと混合する目的を鑑みれば、基本的に水酸基の置換度が1.5以上、望ましくは1.8以上、さらに望ましくは2.0以上に十分置換された誘導体で、すなわち十分疎水化されているものが好適に利用できる。

上記置換度とは、多糖類が1構成単位にもつ3つの水酸基のうち、エステル化などで置換された水酸基の数の平均値をいい、従って、置換度の最大値は3である。多糖類の誘導体は、その置換導入した官能基にも影響されるが、一般に、置換度1.5以下が親水性、1.5以上が疎水性を示す。

[0057] さらに、これらへの添加物として、柔軟性を向上させる目的で、第1の発明と同様に、前記したグリセリン等の常温では液状の可塑剤、あるいは、ポリグルコール酸やポリビニルアルコール等の常温では固形の可塑剤が生分解性樹脂に添加しても良いし、ポリ乳酸に少量のポリカプロラクトンを可塑剤として添加する等、他の生分解性脂肪酸ポリエステルを添加することは可能であるが、必須ではない。

[0058] 脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類に、第1の発明と同様に、前記したアリル基を有するモノマーを配合することが好ましい。このモノマーは両者を単独でも架橋することが可能である。特にその中でも望ましいのは、第1の発明と同様に、トリアリルイソシアヌレート(以下、TAICと記す)、トリメタアリルイソシアヌレート(以下TMAIC)である。

[0059] 添加するモノマーの濃度比率は、脂肪酸ポリエステル100重量%に対して0.1重量%以上で効果が認められ、より効果が確実な濃度は0.5~3重量%の範囲である

が、生分解性プラスチックとしての使用を勘案すれば、分解が確実な生分解性脂肪族ポリエステルおよび疎水性多糖類誘導体を99%以上とすることが望ましく、従って、上記モノマーは0.5～1重量%の範囲であることが望ましい。

[0060] 第2実施形態の耐熱性架橋物の生分解性材料は、生分解性脂肪族ポリエスエル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーの3種を、該生分解性脂肪族ポリエスエルの融点以上の温度において、均一に混合した後に、該混合物に電離性放射線を照射して製造している。

詳細には、まず、脂肪族ポリエステルおよび疎水性多糖類誘導体の両者が、加熱により溶融または軟化する温度に加熱した状態か、或いはクロロホルムやクレゾール等の両者を溶解しうる溶媒中に溶解・分散した状態とする。次に、そこにモノマーを添加し、これら3つの成分をできるだけ均一に混合する。これら3つの成分は、同時に混合してもよいし、或いはこのうちの2つ、例えば脂肪族ポリエステル中に疎水性多糖類誘導体を十分分散混合させる目的で予め両者のみを混練してもよい。

次に、加熱軟化あるいは溶媒に溶解した状態のまま、あるいは、一旦冷却あるいは溶媒を乾燥除去した後に再び加熱軟化させてプレスし、その後急冷して所望の形状に成形している。この成形品に対して、架橋反応を生じさせるために電離性放射線を照射している。

照射する電離性放射線も第1実施形態と同様で、 γ 線、エックス線、 β 線或いは α 線などが使用できるが、工業的生産にはコバルト-60による γ 線照射や電子加速器による電子線が好ましい。また、架橋反応を発生させるために必要な照射量は1kGy以上で300kGy程度まで可能であるが、望ましくは30～100kGyで、30～50kGyが最も好ましい。

第1実施形態と同様に、放射線照射の代わりに、前述した化学開始剤を用いて架橋反応を発生させてもよい。

[0061] 上記本発明の製造方法では、TAIC等のアリル系モノマーを利用して、電離性放射線を照射して生分解性脂肪酸ポリエステルと疎水性多糖類誘導体とを架橋一体化しているため、脂肪族ポリエステルの欠点である60°C以上における形状保持性の改良を図るものである。

即ち、主たる成分である生分解性脂肪族ポリエステル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーの関係は以下のようになる。

上記3種の混練物に電離性放射線を照射すると、放射線により活性化された架橋型多官能性モノマーによって、主たる成分である生分解性脂肪族ポリエステルの分子同士、混練された疎水性多糖類誘導体の分子同士、さらに生分解性脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体の分子間にも架橋構造が形成され、無数の三次元網目構造となる。

疎水性多糖類誘導体は、一体化する生分解性脂肪族ポリエステルの融点付近で軟化する疎水性多糖類誘導体を選択することで両者の加熱混練ができるが、一般に明確な融点を持たず、高温時でも非常に硬い性質を維持する。ポリ乳酸のように160°C付近の融点よりはるかに低い60°Cのガラス転移温度以上の温度で柔らかくなつて形状保持性が失われる生分解性脂肪族ポリエステルの場合、160°C以上に軟化点を持ち、それ以下の温度では硬く変形しない疎水性多糖類誘導体はその性質で混練物全体に硬い性質を有効に付与する。

即ち、本発明において疎水性多糖類誘導体は、単に生分解性脂肪族ポリエステルに混練されているだけではなく、放射線照射によって活性化された架橋型多官能性モノマーによって、両者が一体化して架橋した網目構造に取り込まれているので、このガラス転移温度以上で硬く容易に形状変形しない耐熱性を、生分解性脂肪族ポリエステルを主たる成分とするポリマー全体に効率よく付与することができる。

[0062] 生分解性脂肪酸ポリエステルに配合する疎水性多糖類誘導体は、高温時に固いという点は、鉱物フィラーを入れて補強する前記非特許文献に開示した方法と似ているが、以下の点で優れている。

(1)鉱物フィラーは元の大きさ以上に分散させることは不可能であるのに対して、疎水性多糖類誘導体は、加熱や溶媒溶解による混合時に一旦溶融状態になるため、混合具合を任意に選ぶことで混合前の粒子の大きさから分子の大きさまで、脂肪族ポリエステルと任意のレベルで混合させることができる。

(2)鉱物フィラーとベースの樹脂の間には基本的に結合はなく、補強効果はもっぱらフィラー自身の強度に依存するが、疎水性多糖類誘導体は、同じモノマーで架橋

するベースの脂肪族ポリエステルとの間にも架橋が起こる。このため、疎水性多糖類誘導体の本来の硬度に、架橋による自身の硬度向上、ベース樹脂との架橋一体化による効果、この3つによって、フィラーとして見た場合の単独の補強効果を上回る耐熱性強度をベースの樹脂に与えることが可能となる。

(3) フィラーを混合成形した場合、フィラーはベースの樹脂から外に出てくるブリード現象が経時的に起こる問題があるが、前記(2)と同様の理由で、混合時には未架橋で分子がばらばらになって混合しやすいにも関わらず、疎水性多糖類誘導体は放射線照射後には架橋して、誘導体同士或いは脂肪族ポリエステルと架橋一体化して高分子量化するためにブリードすることは全くない。

(4) 鉱物フィラーがその混入でたとえばポリ乳酸の透明性や樹脂表面の光沢を失い、さらにざらついた感触を与えるのに対して、本発明では、混合の具合によって多少透明性は失われるものの軽微で、表面の質感も損なわない。

(5) 加工性においては、結晶化度を高めるための高温維持時間は、ナノサイズの鉱物フィラーを利用する方法では比較的短時間化に成功しているが、本発明では、その時間は全く必要ない。したがって製造時間は大幅に短縮可能である。

[0063] 上記耐熱性架橋物からなる生分解性材料は、生分解性脂肪族ポリエステル、特にポリ乳酸の60°C以上における形状保持性を向上させることができる。また、ポリ乳酸に高温時における強度維持のために配合する疎水性多糖類誘導体を用いているため、鉱物フィラーを用いる場合に生じるポリ乳酸の透明性や表面光沢などを大きく損なうことがない。かつ、工業生産的にも多少設定温度を高めにする必要があるものの、従来の射出成形設備で生産性を低下することなく生産することが可能となる。

また、疎水性多糖類誘導体も生分解性である点から、自然界において生態系に及ぼす影響が極めて少ないとから、大量に製造、廃棄されるプラスチック製品全般の代替材料としての応用が期待される。また、生体への影響がない点から、生体内外に利用される医療用器具への適用にも適した材料となる。

[0064] 本実施形態では、生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、該ポリ乳酸に、疎水性多糖類誘導体として酢酸エチルスターーチを用いている。さらに、架橋型多官能性モノマーとしてTAICを用い、ポリ乳酸100重量%に対して0.5~3重量%

を配合している。

上記3種を混合し、該混合物を射出成形でシートを成形し、該シートに電離性放射線を30～100kGy照射し、TAICにより架橋を促進させて、ポリ乳酸と酢酸エステルスターチを架橋により一体化している。

得られた耐熱性架橋物からなる生分解性材料は、ゲル分率が50～95%の架橋構造で、上記生分解性脂肪族ポリエステルの融点以上、疎水性多糖類誘導体の軟化点以上および実質的な溶融成形温度が150℃～200℃以下で、該温度近傍の高温時における抗張力が30～70g/mm²で且つ伸び率が20～50%である。よって、高温環境下で、伸びを小さく抗張力を大として、形状保持力を大としている。

[0065] 第2実施形態の実施例(実施例6～11)と比較例(比較例9～18)を作成した。

(実施例6)

脂肪族ポリエステルとして、微粉末状のポリ乳酸(三井化学製レイシアH-100J)を使用した。また、疎水性多糖類誘導体として、酢酸エステルスターチ(日本コーンスターーチ製CP-1)の粉末を使用した。

上記多糖類誘導体は、水酸基の置換度が約2.0で、水には不溶であるがアセトンに溶解し、完全に疎水性である。また、180℃以上で軟化するものの明確な融点を持たず、非常にヤング率の高い樹脂である。

[0066] ポリ乳酸100重量%に酢酸エステルスターチを5重量部を予め混合した。この混合物を、略閉鎖型混練機ラボプラストミルにて、190℃で融解させ、透明になるまで十分溶融混練した。この混合中に、アリル系モノマーの1種であるTAIC(日本化成株式会社製)を、ポリ乳酸と酢酸エステルスターチの合計に対して3重量%添加し、回転数20rpmで10分間良く練って混合した。

その後、この混練物を190℃熱プレスにし、ついで100℃/分で急冷して常温とし、1mm厚のシートを作製した。このシートを、空気を除いた不活性雰囲気下で電子加速器(加速電圧2MeV 電流量1mA)により電子線を50kGyで照射し、得られた放射線架橋物を実施例6とした。

[0067] (実施例7, 8)

脂肪族ポリエステルに対する疎水性多糖類誘導体の割合を、実施例7では10重量

%、実施例8では30重量%とした。これ以外は実施例6と同様にした。

(実施例9)

実施例9は疎水性多糖類誘導体として置換度約2のセルロースジアセテート(ダイセル株式会社製、酢酸セルロースL-30)を用い、かつ、脂肪族ポリエステルに対する疎水性多糖類誘導体の割合を10重量%とした。これ以外は実施例6と同様とした。

。

(実施例10)

実施例10では疎水性多糖類誘導体として、実施例9と同一の置換度約2のセルロースジアセテートを用い、かつ、脂肪族ポリエステルに対する疎水性多糖類誘導体の割合を30重量%とした。これ以外は実施例6同様とした。

(実施例11)

脂肪族ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート(昭和高分子製ビオノーレ #1020)を用い、疎水性多糖類誘導体として脂肪酸エステルスターチ(日本コーンスター製CP-5)を用いた。上記脂肪酸エステルスターチは置換度が約2、脂肪酸の平均炭化水素長約10である。

実施例6と同様に脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体に対するTAICの割合を3重量%とした。

上記脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体とを軟化温度の150°Cで混練し、かつ、150°Cでプレスしてシートを得た。

[0068] (比較例9～14)

電子線照射を行わないこと以外は、実施例6～11と同様にして、それぞれ比較例9～14とした。

(比較例15)

疎水性多糖類誘導体およびモノマーを混練せず、ポリ乳酸のみを原料としたこと以外は実施例6と同様にして、比較例15とした。

(比較例16)

疎水性多糖類誘導体だけを使用しなかったものを比較例16とした。

(比較例17)

TAICの代わりにTMPTを3重量%使用したこと以外は実施例8と同様にした。

(比較例18)

架橋型多官能性モノマーを使用しなかったこと以外は、実施例11と同様にした。

[0069] 以上の一実施例6～11、および比較例9～18の違いを表2にまとめた。

[0070] [表2]

	脂肪族ポリエスチル	疎水性多糖類誘導体		モノマーと濃度	電子線照射量	形状保持性評価	
		種類	配合			80℃	150℃
実施例							
6	ポリ乳酸	酢酸エステル スター ^チ	5部	T A I C 3 %	50 k G y	○	△
7			10部			○	○
8			30部			○	○
9		酢酸エステル セルロース	10部			○	○
10			30部			○	○
11	ポリブチレン サクシネート	脂肪酸エステルスター ^チ	30部			○	○
比較例							
9	ポリ乳酸	酢酸エステル スター ^チ	5部	T A I C 3 %	0 k G y	×	×
10			10部			×	×
11			30部			×	×
12		酢酸エステル セルロース	10部			×	×
13			30部			×	×
14	ポリブチレン サクシネート	脂肪酸エステルスター ^チ	30部			×	×
15	ポリ乳酸	無し	無し	T M P T 3 %	50 k G y	×	×
16			無し			○	×
17		酢酸エステル スター ^チ	30部			○	×
18	ポリブチレン サクシネート	脂肪酸エステルスター ^チ	30部	無し		○	×

[0071] 表中、○は試験前後で変化無し、△は曲がる等多少の変化が見られたこと、×は完全に倒れて形状を維持できなかったことを示す。

[0072] 以上の実施例6～11および比較例9～18について、ガラス転移点以上の温度に

おける耐熱性向上効果を評価するため、80°C及び150°Cにおける形状保持性を評価した。

評価は、各実施例および比較例の電子線照射量50kGyのサンプルにて行った。その結果を表1に付せて表記する。

[0073] また、照射による分子の架橋程度を評価する目的で、各実施例および比較例のサンプルの照射量とゲル分率の関係を測定した。その結果を図4に示す。

さらに、ガラス転移点以上におけるヤング率の向上効果をみるために、実施例6ー8および比較例15、16の電子線照射量50kGyのサンプルについて、100°C引張試験における強度伸び曲線を測定し、その結果を図5に示す。

[0074] 以下に各評価の評価方法は下記の通りである。

[0075] 形状保持性評価

各実施例および比較例のシートを、長さ10センチ幅1センチの長方形状に切り出したものを、幅がシートの厚みと等しい1ミリで、深さが1センチの溝に、サンプルの長辺が上下になるようにほぼ垂直に立てる。これを80°Cの恒温槽に入れて1時間後にサンプルが自立しているかどうかを評価した。評価は80°C以外に150°Cでも行った。

ゲル分率評価および、高温引張試験評価は前述した通りである。

[0076] (実施例および比較例の評価結果)

形状保持性については、表2に示したように、ポリ乳酸のガラス転移点である60°Cを越える80°Cにおいては、実施例6ー11の全部と比較例16ー18のサンプルは、加熱前後で変化無かつたが、比較例9ー15はシートがとけて倒れるなど形状が保持できなかつた。更に、融点付近の150°Cでは、実施例6だけはシートが曲がつてしまつて形状に変化が見られたが、他の実施例7ー11は良好な形状保持性を示した。

[0077] ゲル分率については、図4に示すように、実施例6ー11は電子線照射によって架橋が進んで、混合した脂肪族ポリエステル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーが一体化し、ピークは68ー95%に達していた。実施例6ー8は照射量が50kGy付近でピークに達し、実施例9ー11は100kGyでピークに達していた。照射量が100kGyを越えると、特に放射線分解型であるポリ乳酸を配合した例では逆に分解が始まつてゲル分率が低下していく傾向が見られた。

比較例でも、ポリ乳酸とTAICを配合した比較例16は実施例同様に架橋した。比較例9はTMPTが製造時の熱で架橋を起こしてしまい、電子線照射時には架橋機能を失い、照射しても分解していくことが判った。

[0078] 高温時における抗張力と伸びについては、図5に示すように、100°Cの測定条件下において、ポリ乳酸のみの比較例15では抗張力がほとんどなく引っ張ればいくらでも伸びるようになってしまい、ポリ乳酸にTAICをいれて架橋した比較例16は多少抗張力を示すが十分ではなかった。

これに対して、実施例6～8では抗張力が30～70g/mm²で、伸び率が20～50%程度で、疎水性多糖類誘導体の配合量が増えるにつれて抗張力が上昇し、伸びの低下が見られ、即ち、ヤング率が上昇して、形状保持性が上がっていくことが認められた。

[0079] 上記実施例と比較例との評価より、ポリ乳酸は60°C以上ではヤング率が激減し、材質的に極めて柔らかくなってしまうために、形状保持が困難になる。TAIC等のモノマーの添加による架橋で形状保持性は多少上がるが、不充分であることが確認できた。

また、疎水性多糖類誘導体の酢酸エステルスター、酢酸エステルセルロースは、同様にTAICで架橋する上に、ポリ乳酸のガラス転移点以上でも非常に高いヤング率を示す。これらはポリ乳酸の融点付近においても明確な融点を示さずヤング率があまり下がらないことが確認できた。

[0080] 次ぎに、第3実施形態について説明する。

第3実施形態の生分解性材料は、第3の発明に係わる熱収縮性が大きい熱収縮材として用いられる生分解性材料である。該第3実施形態の生分解性材料は、生分解性脂肪族ポリエステルと低濃度のアリル基を有するモノマーの混合物からなり、電離性放射線の照射あるいは化学開始剤の混合で架橋構造とされた状態で加熱下で延伸されており、延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%以下の範囲で収縮する構成としている。

[0081] 詳細には、上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、架橋によるゲル分率(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)は10～90%で、140°C以下で収縮率が

10%未満で、160°C以上で収縮率が40～80%である。

上記生分解性ポリマーとして用いる脂肪族ポリエステルは、第1、第2実施形態と同様に、前記したポリ乳酸等が用いられる。さらに、該生分解性脂肪族ポリエステルへの添加物として、柔軟性を向上させる目的で、前記第1、第2の発明と同様な可塑剤を添加してもよい。

脂肪族ポリエステルに混合する架橋型多官能性モノマーも、前記第1、第2の発明と同様なアリル基を有するモノマーを用いている。

上記アリル基を有するモノマーの濃度比率は、ポリ乳酸類100重量%に対して、0.5重量%では殆ど架橋反応が生じない。よって、本発明の目的である耐熱性および高収縮性を得るためにゲル分率を10～90%とするには、モノマー濃度は0.5重量%ではなく、0.7重量%～3重量%が好ましい。

また、3重量%以上では効果に顕著な差がなく、5重量%程度の高濃度になると、すぐに80%以上にゲル分率が上がって制御しにくくなる。

なお、熱収縮率を高めるためにはゲル分率は50～70%が好ましく、そのためには上記モノマーは0.7～2重量%の範囲でよく、0.8～0.9重量%が最も好ましい。

[0082] 架橋の程度は、前記したゲル分率により評価することができる。

上記混合物を架橋構造とするために、電離性放射線の照射しているが、第1、第2の発明と同様に化学開始剤を混合して架橋反応を発生させても良い。

電離性放射線を照射する場合、架橋に使用する電離性放射線も、第1、第2の発明と同様に、 γ 線、エックス線、 β 線或いは α 線などが使用できるが、工業的生産にはコバルト-60による γ 線照射や電子加速器による電子線が好ましい。照射量はモノマーの濃度にも多少依存し、1～150kGyでも架橋は認められるが、架橋効果および高温時の強度向上効果が出てくるのは5kGy以上で、より望ましくは効果が確実な10kGy以上である。

一方、脂肪族ポリエステルとして好ましいポリ乳酸は、樹脂単独では放射線で崩壊する性質を持つため、必要以上の照射は架橋とは逆に分解を進行させることになる。したがって、上限は80kGy、好ましくは50kGyである。

よって、電子線の照射量は5kGy以上50kGy以下の範囲で、好ましくは10kGy以

上50kGy以下、最も好ましくは15kGy以上30kGy以下である。

[0083] 本来、ポリ乳酸は放射線崩壊型の樹脂であるが、架橋されたポリ乳酸は部分的に分解されても一部分が架橋されたネットワークに接続していれば、見かけ上ゲル分率は下がらない。しかし、形状記憶という目的に鑑みれば、このような接続しているものの形状記憶には役立たないゲルの部分が多い構造よりも、架橋しているポリ乳酸分子が多くの点で繋がって網状に強い骨格をなし、かつ、加熱時に自由に動く非架橋の部分が多いほど、収縮力も変形量も高くなって高い収縮率になるといえる。従って、本発明の場合は理想的にはモノマーの架橋反応が完了した直後がその状態である。

更に詳しくは、横軸に照射量、縦軸にゲル分率をとった図6に示すグラフでは、照射量を増やしていくにつれてゲル分率は上がっていき、それが飽和してゲル分率の上昇が止まってゲル分率が横ばいになる直前、グラフの変曲点付近であると言える。

その理想的な状態は、当然モノマーの濃度により相違する。高濃度では高いゲル分率で飽和し、低濃度では低いゲル分率で飽和する。

本発明者らの検討によれば、理想的なゲル分率は前記したように50～70%で、この理想的な状態、グラフにおける変曲点を迎えるモノマー濃度は前記したように0.7～1.3重量%である。

[0084] なお、架橋反応の終了後に、電離性放射線の照射を続けると、ポリ乳酸の分子自身が分解して、ゲル分率としては架橋していることになってゲル分率が大きくなってしまい、架橋の網があちこち切断された構造となって、架橋している分子が形状記憶に寄与しなくなる。そのため、同じゲル分率、例えば50～70%であっても、照射量の増加に伴いゲル分率がピークを過ぎた後、低下し過ぎて50～70%になったものは不適となる。

[0085] 上記のように、ゲル分率を10～90%、好ましくは50～70%とすることで、ポリマー内に無数の三次元網目構造が生成し、ガラス転移温度以上でも変形しない耐熱性を付与することができる。

一方、後述するように、延伸時において、ポリ乳酸の融点以上の温度で加熱して延伸しているため、ポリ乳酸は非結晶部分と共に結晶部分も解けて延伸される。その形

状のまま冷却されると非結晶部分と結晶部分が固まって延伸が維持されるが、モノマーによる強固な三次元網目構造が延伸による歪みを記憶している。その後、再び加熱するとガラス転移温度で非結晶部分が溶けても結晶部分によって延伸は維持され、融点に達して結晶部分が溶けて初めて三次元網目構造に蓄えられていた歪みが解放されて収縮して元の形状に回復する。

例えば、ポリ乳酸類の生分解性熱収縮材であれば、延伸時の温度を160～180℃とすれば、160℃以上の加熱で収縮し、強固な三次元網目構造より収縮率を40～80%と飛躍的に高めることができる。

[0086] 前記第3の発明の熱収縮性を有する生分解性材料の製造方法は、生分解性原料中に架橋型多官能性モノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を加熱加圧でプレスした後に急冷して所要形状に成形した後、電離性放射線を照射して架橋反応を生じさせ、ゲル分率を10%以上90%以下とし、上記電離性放射線の照射後に、上記生分解性原料の溶融温度以上で、生分解性原料の融点+20℃以下の範囲で加熱しながら延伸させて形成している。

該製造方法によれば、上記延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%の範囲で収縮する熱収縮材とすることができます。

[0087] 上記熱収縮率が40～80%の生分解性熱収縮材の製造方法としては、具体的には

生分解性脂肪族ポリエステル中にアリル基を有するモノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、

電離性放射線を1kGy以上150kGy以下で照射して、架橋反応を生じさせ、ゲル分率を10%以上90%以下とし、上記電子線の照射後に60℃～200℃の範囲で加熱しながら延伸させて形成し、

延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%～80%の範囲で収縮する熱収縮材としている。

[0088] 上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用いた場合、配合する上記アリル基を有するモノマーはポリ乳酸100重量%に対して、0.7重量%以上3.0重量%以下で添加して混練し、

上記混合物を、薄いフィルム状、厚みのあるシート状、チューブ状に成形後に、電子放射線を5kGy以上50kGy以下で照射して架橋反応を発生させ、ゲル分率を50～70%とし、

上記架橋構造とした後に、150°C以上180°C以下で加熱して、延伸倍率2～5倍に延伸している。

[0089] より好ましくは、上記アリル基を有するモノマーとしてトリアリルイソシアヌレートを用い、該トリアリルイソシアヌレートの配合量をポリ乳酸100重量%に対して0.7重量%以上2.0重量%以下とし、該混合物を成形後に、電子線を10kGy以上30kGy以下で照射し、かつ、上記延伸時において160°C以上180°C以下で加熱している。

[0090] 架橋反応終了時のゲル分率を10～90%、好ましくは50～70%としているのも、前述したように、この範囲であれば、架橋向上で耐熱性が高められると同時に、熱収縮率を大きくすることができるためである。なお、ゲル分率を60%近傍とすることで、160°C以上の加熱で40～80%の収縮性を得ることができる。

[0091] 延伸性評価では、ゲル分率は50～70%が○、10～50と70～90%が○、6～10%が△、0～5%と90～96が×であった。

これは、架橋によるネットワークによって形状記憶するので、架橋度合いが50%より低く、特に10%未満と低下すると収縮性および耐熱性が失われる一方、70%を越え、特に90%を越えると架橋が進みすぎて、形状が強固になって変形しにくくなるため、延伸性、収縮性が低下する。よって、耐熱性および熱収縮性の両方を付与できる範囲は10～90%で、その中で50～70%の範囲が延伸性および熱収縮性が優れることとなると認められた。

[0092] 延伸前のゲル分率に応じた網目構造と、延伸と、熱収縮との関係を図6に示す。図6中において黒丸が結晶部分A、それ以外が非結晶部分Bであり、斜線が網目Cである。ゲル分率50～70%の架橋構造とされた図6(A)に示すシート10を160～180°Cの加熱下で延伸すると、図6(B)に示すように、網目Cの傾斜角度が変わって伸びた状態となる。この延伸されたシートがポリ乳酸のガラス転移温度の60°C以上で加熱されると、図6(C)に示すように、非結晶部分Bが溶ける。さらに、ポリ乳酸の溶融温度160°C以上で加熱されると、結晶部分Aも溶けるが、網目Cは分子が完全に結合

しているためにとけず、網目の形状記憶性が高いことより、延伸により伸びた網目Cが元の図6(D)に示す形状に戻り、収縮することとなる。

[0093] なお、図7は、ポリ乳酸を原料とし架橋構造とされていないシートの場合を示し、図7(A)に示すシート1が70～80°Cの加熱条件下で図7(B)に示すように延伸された後、ポリ乳酸のガラス転移温度付近で図7(C)に示すように非結晶部分Bは溶けて形状が変形し、図7(D)に示すように、融点以上で加熱すると結晶部分Aも溶けてしまうこととなる。

[0094] 架橋後における延伸時の加熱条件を60°C～200°C、好ましくは150°C以上180°C以下、最も好ましくは160°C以上180°C以下としているのは、架橋されたポリ乳酸の非結晶部分が動き出す温度(ガラス転移温度)が60°C弱、結晶も解ける融点が150～160°Cであることに起因している。

ガラス転移温度以上で融点までの範囲(60～150°C)で延伸すると、ガラス転移温度で非結晶部分がとけて変形するので、60°Cで熱収縮が発生するが、結晶部分は収縮しないため、熱収縮率は大きくならない。よって、熱収縮率を大きくするためには、結晶部分も解ける150°C以上で延伸させておき、150°C～160°Cで収縮させることにより、熱収縮率を40～80%と大きくすることができる。

よって、延伸時の加熱温度は150°C以上が好ましい。なお、200°Cとすると短時間で延伸させる必要があるため、180°C以下が好ましい。最も好ましいのは、融点以上の160°C以上180°C以下である。

[0095] 上記加熱温度で延伸する際、延伸倍率を2～5倍としている。これは、ポリ乳酸類の生分解性熱収縮材では、熱収縮率を40～80%としていることに対応している。

なお、熱収縮率は、延伸率にかかわらず、140°Cまでの温度では収縮率は5%以下であり、150°Cで収縮率は40%前後である。しかし、160°C以上に加熱すると、65～70%となるため、延伸倍率は2倍以上3倍以下、より好ましくは2.5倍以下としている。

延伸は1軸、2軸、多軸のいずれでも良く、ロール法、デンター法、チューブ法等の方法で延伸している。

[0096] このように、第3実施形態の生分解性材料によれば、アリル基を有するモノマーの

添加により電離性放射線の照射時に、ポリ乳酸等の生分解性脂肪族ポリエステルの架橋が促進され、ゲル分率を10～90%としているため、延伸により5倍程度まで延伸させることができると共に、この延伸させた熱収縮材を融点以上に加熱すると、形状記憶している網目により収縮率40～80%程度まで熱収縮させることができる。かつ、ポリ乳酸のガラス転移温度程度では溶融しない結晶部分と網目とにより形状が変形せず、耐熱性を有するものとなる。

[0097] 本実施形態では、ポリ乳酸にTAIC(トリアリルイソシアヌレート)を低濃度で配合し、ポリ乳酸を100重量%とするとTAICを0.7～0.9重量%で配合している。

上記ポリ乳酸を溶解した状態でTAICを添加して混練し、この混合物を180°Cで加圧加熱成形(熱プレス)した後、約100°C/分で急冷して常温として所要厚さのシートとして成形している。

該シートを空気を除いた不活性雰囲気中で、加圧電圧2MeV、電流値1mAで電子線を10～30kGyで照射し、TAICによりポリ乳酸の分子の架橋を進行させ、架橋終了状態で、ゲル分率を50～70%としている。

電子線照射後のシートを160°C～180°Cまで加熱して、最大5倍まで1軸延伸させている。延伸後は、延伸状態を固定したまま室温まで冷却し、生分解性熱収縮材を製造している。

[0098] なお、上記実施形態は限定されず、生分解性材料の原料の種類、アリル基を有するモノマーの種類および配合量を変えることで、電子線の照射量、該電子線の照射による架橋によるゲル分率、延伸時の加熱温度、延伸倍率等は前記本発明の範囲内で変更しえる。其の際、延伸時の加熱温度を生分解性材料の原料の融点以上で且つ融点近傍まで加熱し、この加熱条件下で延伸して熱収縮材を製造している。これにより、該加熱温度以上で加熱すると、熱収縮率を80%程度まで高めることができる。

[0099] (実施例および比較例)

第3実施形態の実施例と比較例を下記の表3に示す42種類のサンプルを作成した。

脂肪族ポリエステルとして、微粉末状のポリ乳酸(三井化学製レイシアH-100J)を

使用した。ポリ乳酸を略閉鎖型混練機ラボプラストミルにて、180°Cで融解させ透明になるまで十分溶融混練した中に、アリル系モノマーの1種であるTAIC(日本化成株式会社製)をポリ乳酸に対してそれぞれ下記の表3に示すように、0重量%、0.5重量%、1.0重量%、2.0重量%、3.0重量%で配合し、回転数20rpmで10分間良く練って混合した。

その後、この混練物を180°Cで熱プレスにて1mm厚のシートを作製した。このシートを、空気を除いた不活性雰囲気下で電子加速器(加速電圧2MeV 電流量1mA)により電子線を照射した。照射量を下記の表3に示すように、0kGy、10kGy、20kGy、30kGy、50kGy、80kGy、120kGyとした。

ついで、電子線照射後のシートを180°Cで加熱して、最大2.5倍まで延伸した。延伸後に、その状態で固定して室温まで冷却し、熱収縮サンプルを製造した。

[0100] [表3]

照射量	TAIC濃度 0%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	3.0%
0 kGy	×	×	×	×	×	×
10 kGy	×	×	○ 12%	○ 50%	○ 58%	○ 66%
20 kGy	×	×	○ 56%	○ 80%	○ 83%	△ 86%
30 kGy	×	×	○ 69%	○ 78%	○ 90%	×
50 kGy	×	×	○ 55%	○ 77%	○ 86%	×
80 kGy	×	×	△ 51%	△ 76%	△ 84%	×
120 kGy	×	×	△ 47%	△ 68%	△ 83%	×

[0101] 42種類のサンプルについて延伸性を評価すると共に、ゲル分率を測定し、その結

果を表3に示す。ゲル分率は前記した方法で測定している。ゲル分率は各サンプルの下段に記載した。

ゲル分率と電子線照射量との関係を図8のグラフに示す。

[0102] 「延伸性の評価方法」

延伸倍率を元の長さの2. 5倍まで延伸できなかったサンプルについて、切れずに延伸できる倍率を段階的に評価し、各サンプルの上段に記載した。

×=殆ど延伸できないサンプル

△=延伸が1. 2~2. 0倍で切断したサンプル

○=2. 0~2. 5倍

◎=2. 5倍以上

[0103] 表3中において、延伸性評価が◎と○となる2重線で囲む部分のサンプルが実施例であり、それ以外の△と×となる外周領域の部分のサンプルが比較例となる。

上記△と×である比較例のサンプルは電子線照射量が0kGyあるいはTAICの配合量が0. 5重量%以下であった。あるいは、TAICの配合量に関係なく電子線照射量が80kGyと120kGyであった。

[0104] 上記表3に示す測定結果より、TAIC濃度が1. 0重量%未満(0. 5重量%)である比較例は、電子線を照射してもゲル分率が9%以下と上がらなかった。また、ゲル分率はいずれのTAIC濃度でも30~50kGyで最大であり、20kGyではその約80~90%の効果であることがわかった。さらに照射量が増えると、徐々にゲル分率は減少することも確認できた。

[0105] 延伸性評価では、ゲル分率は50~70%が◎、10~50%と70~90%が○、10~6%が△、0~5%と90~96%が×であった。

これは、架橋によるネットワークによって形状記憶するので、架橋密度が50%より低く、特に10%未満と低下すると収縮性および耐熱性が失われる一方、70%を越え、特に90%を越えると架橋が進みすぎて、形状が強固になって変形しにくくなるため、延伸性、収縮性が低下する。よって、50~70%の範囲が延伸性および熱収縮性が優れることとなると認められた。

[0106] また、電子線の照射量の好ましい範囲は、前述したように、10kGy~50kGyであつ

た。

これは30～50kGyでTAICによる架橋反応が終了すると、あとはポリ乳酸の分子自身の分解反応がすすむだけとなるためである。即ち、架橋反応の終了後はポリ乳酸の分子の分解で架橋の綱があちこちで切断された状態となり、架橋している分子が形状記憶に寄与しなくなり、熱収縮性の低下が認められた。

[0107] 上記◎と○のサンプルのシート状熱収縮材は、ゲル分率が50～70%とした状態で、ポリ乳酸の溶融温度の150～160°C以上180°C以下の加熱条件下で延伸させている。

この延伸時に2.5倍以上延伸することができ、よって、熱収縮させるために160°C以上に加熱すると、TAICで架橋が部分的に切れると共に架橋分子が記憶していた形状へと戻り、40%以上70%近くまで収縮することとなる。

しかも、ポリ乳酸のガラス転移温度(60°C弱)では熱収縮率は10%以下であり、ゲル分率を50～70%とし架橋を促進しているため、常温では容易に変形せず、耐熱性が改善されていることより、車両用や屋外用に用いられる熱収縮材として好適に用いられる。

[0108] 表3をまとめると、延伸性評価が◎または○のサンプルは、下記の3条件を満たすものであった。

(1) TAICの配合量が1.0重量%～3.0重量%

特に1.0～2.0重量%では◎が多かった。

(2) 電子線の照射量が10kGy～50kGy

(3) ゲル分率が50%～70%

[0109] 「熱収縮率の測定」

延伸後のサンプルに熱をかけ、延伸前へ回復する度合いを測定した。

測定方法は延伸サンプルを恒温槽に入れて所定の温度に暖めた後、延伸方向の長さを測定した。40°Cより10°Cずつ昇温し、各温度に付いて実施した。

(長さ)収縮率(%)=(収縮前長さ-収縮後長さ)/(収縮前長さ)×100

[0110] TAICの配合量が1.0重量%、電子線の照射量が20kGyのサンプルの熱収縮率の測定結果を図9のグラフに示す。

図9のグラフに示すように、収縮率は延伸率にかかわらず、140°Cまでは5%以下で、140°Cを越えると収縮を開始し、150°Cで40%前後、160°C以上で65～70%であった。

[0111] 上記実施例と同一のポリ乳酸とTAICとを用い、この混練物より熱収縮チューブを成形した。このチューブに実施例と同様に電子線の照射量を変えて照射した。照射後に実施例1と同様に延伸し、最大2.5倍まで延伸させ、熱収縮チューブのサンプルを作成した。

[0112] 収縮チューブとした場合においても、TAICが1.0重量%以上は必要で、電子線の照射量は10～50kGyでゲル分率10～90%とできることができた。

[0113] 上記したように、第3実施形態の熱収縮性を有する生分解性材料は、電子線を照射してゲル分率を10～90%、好ましくは50～70%の架橋構造としているため、耐熱性を有すると共に延伸後において、該延伸時の温度で熱収縮させると、架橋している網目のネットワークが形状記憶により収縮し、該収縮率を40～80%と従来品より大きくすることができる。

[0114] 次ぎに、第4実施形態について説明する。

第4実施形態の生分解性材料は、生分解性高分子として疎水性のデンプンやセルロースなどの多糖類誘導体を用い、他の物質の配合量を多くせずに、強度と伸びを有する第4の発明に係る生分解性材料であり、疎水性多糖類誘導体に架橋型多官能性モノマーを添加し、(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)が10～90%の架橋構造とされているものである。

具体的には、生分解性材料は疎水性多糖類誘導体100重量%に対して、多官能性モノマーが0.1～3重量%配合され、電離性放射線を250kGy照射して、上記多官能性モノマーにより架橋を生じさせて、疎水性多糖類誘導体を架橋させ、ゲル分率(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)が10～90%の架橋構造とされている。

[0115] 上記疎水性多糖類誘導体は、前記第2実施形態と同様で、トウモロコシデンプン、馬鈴薯デンプン、甘藷デンプン、小麦デンプン、米デンプン、タピオカデンプン、サゴデンプンなどのデンプンを原料とする、メチルデンプン、エチルデンプンなどのエーテル化デンプン誘導体、酢酸エステルデンプン、脂肪酸エステルデンプンなどのエ

ステル化デンプン誘導体、及びアルキル化デンプン誘導体である。また疎水性多糖類誘導体としては、セルロースを原料とするデンプン同様の誘導体を利用できる。或いはプルランなどの他の多糖類の誘導体も利用可能である。

これらを単独あるいは2種類以上を混合しても利用可能であるが、基本的には水酸基の置換度が1.5以上、望ましくは1.8以上、さらに望ましくは2.0以上3.0以下に置換された誘導体で、すなわち十分疎水化されている必要がある。

さらに、これらへの添加物として、柔軟性を向上させる目的で、前記第1ー第3発明と同様な可塑剤を添加してもよい。

[0116] 疎水性多糖類誘導体に混合する多官能性モノマーも、第1ー第3発明と同様な、アリル基を有するモノマーが有効であり、特に、トリアリルイソシアヌレート(以下、TAICと記す)、トリメタアリルイソシアヌレート(以下TMAIC)が好適に用いられる。

疎水性多糖類誘導体に添加する上記多官能性モノマーの濃度比率は、前記したように、0.1重量%以上3重量%以下としている。これは0.1重量%で効果が認められるに因るが、より効果が確実な濃度は0.5ー3重量%の範囲である。

[0117] 前記多官能性モノマーを疎水性多糖類誘導体に添加していることにより、電離性放射線を照射で架橋反応を生じさせることができる。その際、ゲル分率(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)が10%以上の架橋構造とすれば強度をある程度保持できる。なお、強度を確実に高めるためには、ゲル分率は50%以上とすることが好ましい。

ゲル分率50%以上とするには、上記疎水性多糖類誘導体として脂肪酸エステルスターチ、酢酸エステルスターチ、酢酸エステルセルロースあるいはアセチル化プルランを用い、上記多官能モノマーとしてトリアリルイソシアヌレート(TAIC)あるいはトリメタアリルイソシアヌレート(TMAIC)を用い、電離性放射線を20ー50kGy照射していることが好ましい。

[0118] 上記のように、生分解性材料は、デンプン、セルロース等の疎水性多糖類誘導体に多官能性モノマーを配合していることにより電離線性放射線を照射すると架橋反応を生じさせることができ、その結果、ポリマー内に無数の三次元網目構造としているため、ポリマーが容易に変形しない強度を付与することができる。よって、生分解性材料の欠点であった強度特性を改善でき、従来の石油合成高分子からなる汎用樹

脂製品と同様の形状保持力を備え、その代替品として利用でき、かつ、生分解性を有するため廃棄処理問題を解決することができる。

[0119] この第4実施形態の生分解性材料の製造方法は、疎水性多糖類誘導体に多官能性モノマーを添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、該成形品を電離性放射線で照射して架橋反応を生じさせて架橋構造としている。

詳細には、まず、疎水性多糖類誘導体を、加熱により軟化する温度に加熱した状態か、或いはアセトンや酢酸エチル等疎水性多糖類誘導体を溶解しうる溶媒中に溶解・分散した状態とする。次に、上記溶解分散した疎水性多糖類誘導体中に多官能性モノマーを混練し、できるだけ均一に混合する。加熱軟化あるいは溶媒に溶解した状態のまま続けて成形を行ってもよいし、一旦冷却あるいは溶媒を乾燥除去したから再び加熱軟化させて射出成形などで所望の形状に成形してもよい。

[0120] 架橋に使用する電離性放射線は、第1ー第3の発明と同様に、 γ 線、エックス線、 β 線或いは α 線などが使用できるが、工業的生産にはコバルト-60による γ 線照射や電子加速器による電子線が好ましい。また、架橋に必要な照射量は1kGy以上で300kGy程度まで可能であるが、望ましくは2ー50kGyである。

なお、上記電離性放射線に代えて、第1ー第3の発明と同様に、化学開始剤を用いて架橋反応を発生させてもよい。その場合、生分解性脂肪族ポリエステルの融点以上の温度でアリル基を有するモノマーと化学開始剤とを加え、よく混練し、均一に混ぜた後、この混合物からなる成形品を、化学開始剤が熱分解する温度まで上げている。

[0121] 第4実施形態の実施例(実施例12ー19)と比較例(比較例12ー)を作成した。

(実施例12)

疎水性多糖類誘導体として、脂肪酸エステルスター(日本コーンスター製CP-5)を使用した。該多糖類は水酸基の置換度が約2.0、脂肪酸の CH_2 側鎖は平均10で、水には不溶であるがアセトンに溶解し、完全に疎水性である。この脂肪酸エステルスターを略閉鎖型混練機ラボプラストミルにて、150°Cで融解させた中に、アリル系モノマーの1種であるTAIC(日本化成株式会社製)を脂肪酸エステルスターに対して3重量%添加し、回転数20rpmで10分間良く練って混合した。その後、この

混練物を150°C熱プレスにて1m厚のシートを作製した。このシートを、空気を除いた不活性雰囲気下で電子加速器(加速電圧2MeV 電流量1mA)により電子線を照射し、得られた放射線架橋物を実施例12とした。

(実施例13、14)

実施例12で用いたアリル系モノマーのTAICの添加量を1重量%としたこと以外は実施例12と同様にして、実施例13を得た。また用いたモノマーと同じアリル系モノマーであるTMAIC(日本化成株式会社製)を1重量%としたこと以外は実施例12と同様にして、実施例14を得た。

(実施例15～17)

疎水性多糖類誘導体として、置換度が2である酢酸エステルスター(日本コーンスター製 CP-1)を用い、アリル系モノマーとしてはTAICを1重量%使用し、樹脂の軟化温度に合わせて混練時及びプレス時の加熱温度を200°Cとした以外は実施例12と同様にして、実施例15を得た。

疎水性多糖類誘導体として、置換度2の酢酸セルロース(ダイセル化学株式会社製 L-30)および、置換度2.6のアセチル化フルラン(讃岐化学工業株式会社製 N SP-26)を用いた。この多糖類誘導体100重量部に対してアセトンを80重量部数および、TAICを多糖類の1重量%を混ぜ、回転式混練器ハイブリッドミキサーにて5分間混ぜ合わせた。これを乾燥後厚みが0.5mmになるように型に入れてゆっくり室温にて乾燥させてキャストフィルムとしたものを実施例16、17とした。

(実施例18、19)

実施例18は多官能性モノマーとしてHDDAを3重量%用い、実施例19ではTMP T(アルドリッヂ社製)を3重量%としたこと以外は実施例12と同様にした。

[0122] (比較例19～27)

実施例12～19の電子線照射を行わなかったものをそれぞれ比較例19～26とした。また、モノマーを添加しなかったこと以外は実施例12と同様にして、比較例27とした。

以上の実施例12～19、および比較例19～27の違いを下記の表4にまとめた。

[0123] [表4]

	疎水性多糖類誘導体	モノマーと濃度	照射量	ゲル分率
実 施 例				
12	脂肪酸エステルスター	T A I C 3 %	50 k G y	82 %
13		T A I C 1 %		80 %
14		T M A I C 1 %		75 %
15	酢酸エステルスター	T A I C 1 %	50 k G y	65 %
16	酢酸エステルセルロース			62 %
17	アセチル化ブルラン			55 %
18	脂肪酸エステルスター	H D D A 3 %	0 k G y (未照射)	15 %
19		T M P T 3 %		43 %
比 較 例				
19	脂肪酸エステルスター	T A I C 3 %	0 k G y (未照射)	0 %
20		T A I C 1 %		0 %
21		T M A I C 1 %		0 %
22	酢酸エステルスター	T A I C 1 %	0 k G y (未照射)	0 %
23	酢酸エステルセルロース			0 %
24	アセチル化ブルラン			0 %
25	脂肪酸エステルスター	H D D A 3 %	50 k G y	0 %
26		T M P T 3 %		0 %
27		無し		0 %

[0124] 以上実施例および比較例について、照射による分子の架橋の程度を評価する目

的でゲル分率を前記記載の方法で測定した。また架橋による強度向上効果を評価する目的で引張試験による破断強度を測定した。

各実施例(50kGy照射時)および比較例のゲル分率を上記表4に併記する。

また、実施例12、14、18、19と比較例27の電子線照射量とゲル分率の関係を示すグラフを図10に示す。

引張破断強度評価は、幅1cm長さ10cmの長方形に、実施例12と比較例27の両サンプルを成型したのちに、本サンプルをチャック間2cm、引張速度10m／分にて破断するときの強度を測定した。

破断強度(kg/cm²)=破断時の引張荷重/(サンプル厚み×サンプル幅)

その結果から電子線照射量と破断強度の関係を表すグラフを図11に示す。

[0125] (実施例および比較例の評価結果)

ゲル分率の結果(表1)より、まったく架橋していない比較例19～27に比べて、実施例12～19では放射線によって多糖類の分子同士が架橋していることがわかった。実施例の中でも、TAICやTMAICなどアリル系のモノマーは、HDDAやTMPT等のモノマーに比べて効率的に分子を架橋していることがわかる。

図11をみてもこのことは明らかで、TAICは1%低濃度でも十分な架橋を行うことが出来るため、生分解性樹脂としての疎水性多糖類誘導体の架橋には非常に適したモノマーであることがわかる。

架橋の効果は、図11に示すようにその強度に反映される。すなわち、TAICを含まない脂肪酸エステルスター(比較例27)に対して、TAICを混練して放射線架橋させた実施例12では、照射50kGy付近で比較例27の約2倍、元の強度の1.5倍に強度が向上していることがわかる。

この架橋は、分子同士の結合であることを考えれば、高温時の強度、溶融変形に対する耐性、すなわち耐熱性が向上していることが容易に推定できるため、特に高温の強度が必要な用途において、本発明品は有効であると言える。

[0126] このように、第4の発明では、電離性放射線による疎水性多糖類誘導体の架橋を初めて可能とし、また疎水性多糖類誘導体の欠点である強度を分子の架橋効果で大幅に改善することができる。補強の効果は、分子同士の架橋という補強方法の性質

から、特に高温時に効果が期待され、汎用プラスチックの代替材としての応用分野をより広げるものである。

請求の範囲

- [1] 全重量の95重量%以上99重量%以下が生分解性脂肪族ポリエステルからなり、該生分解性脂肪族ポリエステルのゲル分率(ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量)が75%以上95%以下となる架橋構造としている耐熱性を有する生分解性材料。
- [2] 上記生分解性脂肪族ポリエステル100重量%に対して、アリル基を有するモノマーが1. 2～5重量%配合されている請求項2に記載の生分解性材料。
- [3] 上記生分解性脂肪族ポリエステルはポリ乳酸で、上記アリル基を有するモノマーはトリアリルイソシアヌレートあるいはトリアリルシアヌレートからなる請求項1に記載の生分解性材料。
- [4] 融点が150°C～200°C、融点近傍の高温下における抗張力20～100g/mm²で且つ伸び率が100～30%である請求項1に記載の生分解性材料。
- [5] 請求項1に記載の生分解性材料の製造方法であって、生分解性脂肪族ポリエステル100重量%にアリル基を有するモノマー1. 2～3重量%を混練し、この混練物を所要形状に成形した後、電離性放射線を照射して架橋反応を生じさせて、上記生分解性脂肪族ポリエステルのゲル分率が75%以上95%以下に架橋させていることを特徴とする生分解性材料の製造方法。
- [6] 上記電離性放射線の照射量を20kGy以上100kGy以下としている請求項5に記載の生分解性材料の製造方法。
- [7] 生分解性脂肪族ポリエステルと疎水性多糖類誘導体の両者が架橋により一体化されている耐熱性を有する生分解性材料。
- [8] ゲル分率(ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量)が50%～95%の架橋構造である請求項7に記載の生分解性材料。
- [9] 上記疎水性多糖類誘導体は水酸基の置換度が2. 0以上3. 0以下の誘導体からなり、該疎水性多糖類誘導体は、生分解性脂肪族ポリエステル100重量部に対して5重量%以上30重量%以下で配合されている請求項7に記載の生分解性材料。
- [10] 架橋型多官能性モノマーが配合され、生分解性脂肪族ポリエステル100重量%に対して0. 5重量%以上3重量%以下とされている請求項7に記載の生分解性材料。
- [11] 上記生分解性脂肪族ポリエステルとして、ポリ乳酸またはポリブチレンサクシネットが

用いられ、

上記疎水性多糖類誘導体として、酢酸エステルスター、脂肪酸エステルスター、または酢酸エステルセルロースを用いられ、

上記架橋型多官能性モノマーとして、トリアリルイソシアヌレートやトリメタアリルイソシアヌレート等のアリル基を有するモノマーが用いられている請求項10に記載の生分解性材料。

- [12] 溶融成形温度が、上記生分解性脂肪族ポリエステルの融点および上記疎水性多糖類誘導体の軟化点以上の150°C～200°C以下で、該温度近傍の高温時における抗張力が30～70g/mm²で且つ伸び率が50～20%で、伸びが小さく抗張力が大きい請求項7記載の生分解性材料。
- [13] 請求項7に記載の生分解性材料の製造方法であって、生分解性脂肪族ポリエスエル、疎水性多糖類誘導体、架橋型多官能性モノマーの3つを、生分解性脂肪族ポリエスエルの融点以上の温度において混合した後に、該混合物を成形し、該成形品に電離性放射線を照射している生分解性材料の製造方法。
- [14] 上記生分解性脂肪族ポリエスエル100重量%に対して、上記疎水性多糖類誘導体を5～30重量%、上記架橋型多官能性モノマーを0.5～3重量%を配合して混合した後、該混合物を成形し、該成形品に電離性放射線を30～100kGyで照射している請求項13に記載の生分解性材料の製造方法。
- [15] 生分解性脂肪族ポリエステルと低濃度のアリル基を有するモノマーの混合物からなり、電離性放射線の照射あるいは化学開始剤の混合で架橋構造とされた状態で加熱下で延伸されており、延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%以下となる熱収縮性を有する生分解性材料。
- [16] 上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、ゲル分率(ゲル分乾燥重量/初期乾燥重量)は10%以上90%以下で、140°C以下では収縮率が10%未満で、160°C以上で収縮率が40%以上80%以下である請求項15に記載の生分解性材料。
- [17] 請求項15に記載の生分解性材料の製造方法であって、生分解性原料中に架橋型多官能性モノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、

電離性放射線を照射して架橋反応を生じさせ、ゲル分率を10%以上90%以下とし、

上記電離性放射線の照射後に、生分解性原料の溶融温度以上、溶融温度+20°C以下の範囲で加熱しながら延伸させて形成し、

上記延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%以下の範囲で収縮する熱収縮材としていることを特徴とする生分解性材料の製造方法。

[18] 上記生分解性脂肪族ポリエステル中にアリル基を有するモノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、
電離性放射線を1kGy以上150kGy以下で照射して、架橋反応を生じさせて架橋構造とし、そのゲル分率(ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量)を10%以上90%以下とし、
上記電離性放射線の照射後に60°C～200°Cの範囲で加熱しながら延伸させて形成し、

上記延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%以下の範囲で収縮する熱収縮材としていることを特徴とする請求項17に記載の生分解性材料の製造方法。

[19] 上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、配合する上記アリル基を有するモノマーはポリ乳酸100重量%に対して、0.7重量%以上3.0重量%以下で添加して混練し、
上記混合物を、薄いフィルム状、厚みのあるシート状、チューブ状に成形後に、電離性放射線を5kGy以上50kGy以下で照射して架橋反応を発生させて架橋構造とし、そのゲル分率を50%以上70%以下とし、

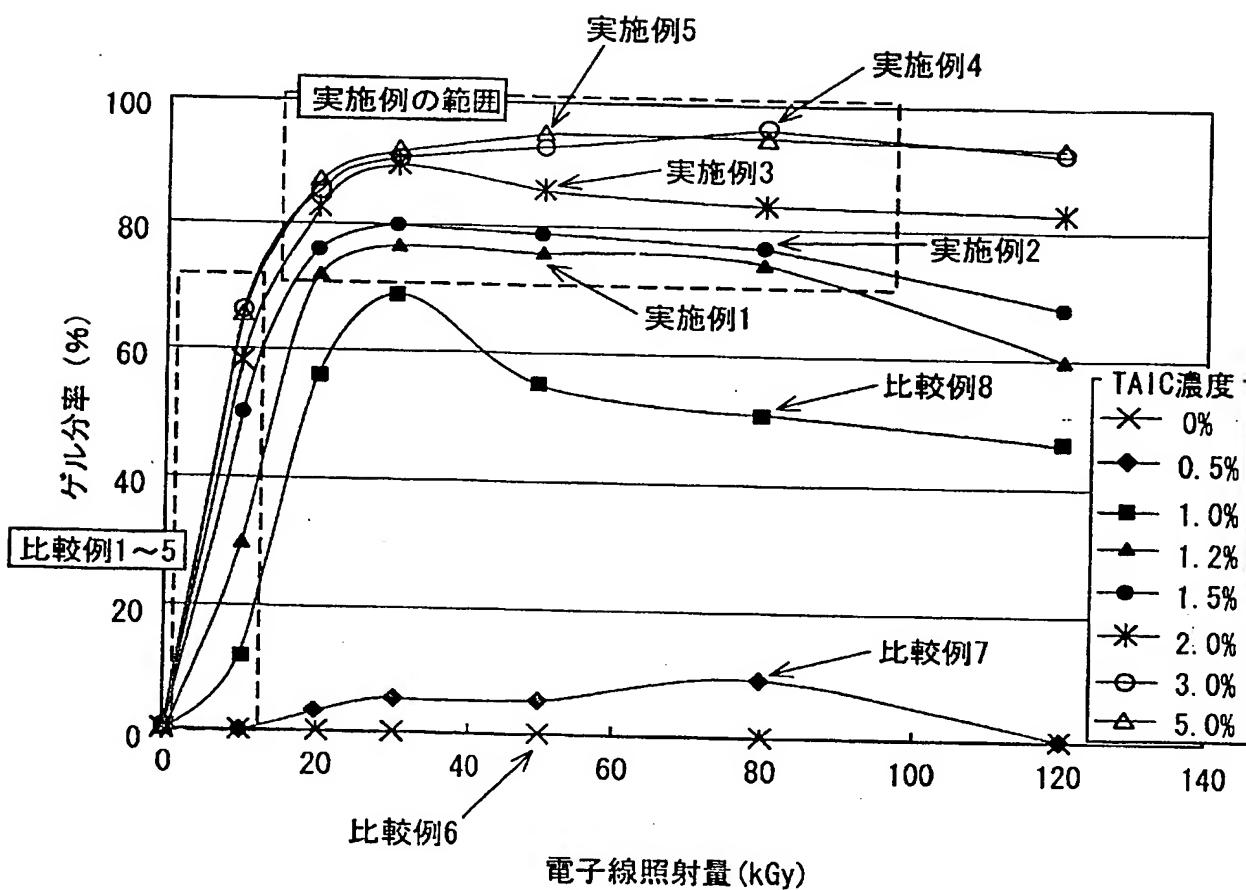
上記架橋構造とした後に、150°C以上180°C以下で加熱して、延伸倍率2～5倍に延伸している請求項18に記載の生分解性材料の製造方法。

[20] 上記アリル基を有するモノマーとしてトリアリルイソシアヌレートを用い、該トリアリルイソシアヌレートの配合量をポリ乳酸100重量%に対して0.7重量%以上2.0重量%以下とし、該混合物を成形後に、電子線を10kGy以上30kGy以下で照射し、かつ、上記延伸時において160°C以上180°C以下で加熱している請求項19に記載の生

分解性熱収縮材の製造方法。

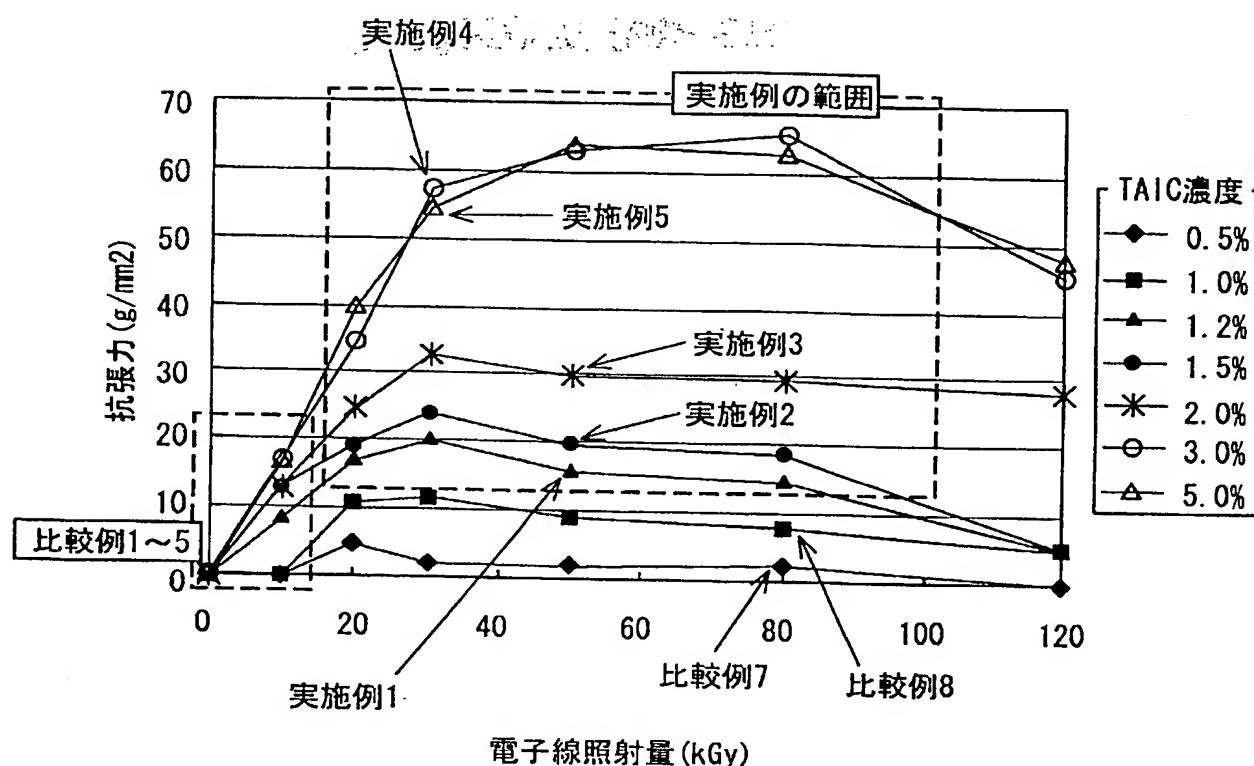
- [21] 疎水性多糖類誘導体に架橋型多官能性モノマーが添加され、ゲル分率(ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量)が10—90%の架橋構造とされていることを特徴とする生分解性材料。
- [22] 上記疎水性多糖類誘導体100重量%に対して、上記架橋型多官能性モノマーが0.1—3重量%配合され、電離性放射線照射で架橋構造とされている請求項21に記載の生分解性材料。
- [23] 上記疎水性多糖類誘導体は、水酸基の置換度が2.0以上3.0以下で、エーテル化、エステル化、アルキル化あるいはアセチル化されたデンプン誘導体、セルロース誘導体、あるいはプルランから選ばれた1種又は複数種からなる請求項21に記載の生分解性材料。
- [24] 上記疎水性多糖類誘導体は、脂肪酸エステルスターチ、酢酸エステルスターチ、酢酸エステルセルロースあるいはアセチル化プルランからなり、
上記多官能モノマーが、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)あるいはトリメタアリルイソシアヌレート(TMAIC)からなり、
かつ、ゲル分率が55%以上である請求項21に記載の生分解性材料。
- [25] 上記架橋型多官能性モノマーは、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリメタアリルイソシアヌレート(TMAIC)、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリメタアリルシアヌレート(TMPC)から選ばれるアリル基を有するモノマー、
1. 6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、トリメチロールプロパントリメタアクリレート(TMPT)から選ばれるアクリル系、メタクリル系のモノマーからなる請求項21に記載の生分解性材料。
- [26] 請求項21に記載の生分解性材料の製造方法であって、疎水性多糖類誘導体に架橋型多官能性モノマーを添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、該成形品を電離性放射線で照射して架橋反応を生じさせて架橋構造としていることを特徴とする生分解性材料の製造方法。
- [27] 上記電離性放射線の照射量を2—50kGyとしている請求項26に記載の生分解性材料の製造方法。

[図1]

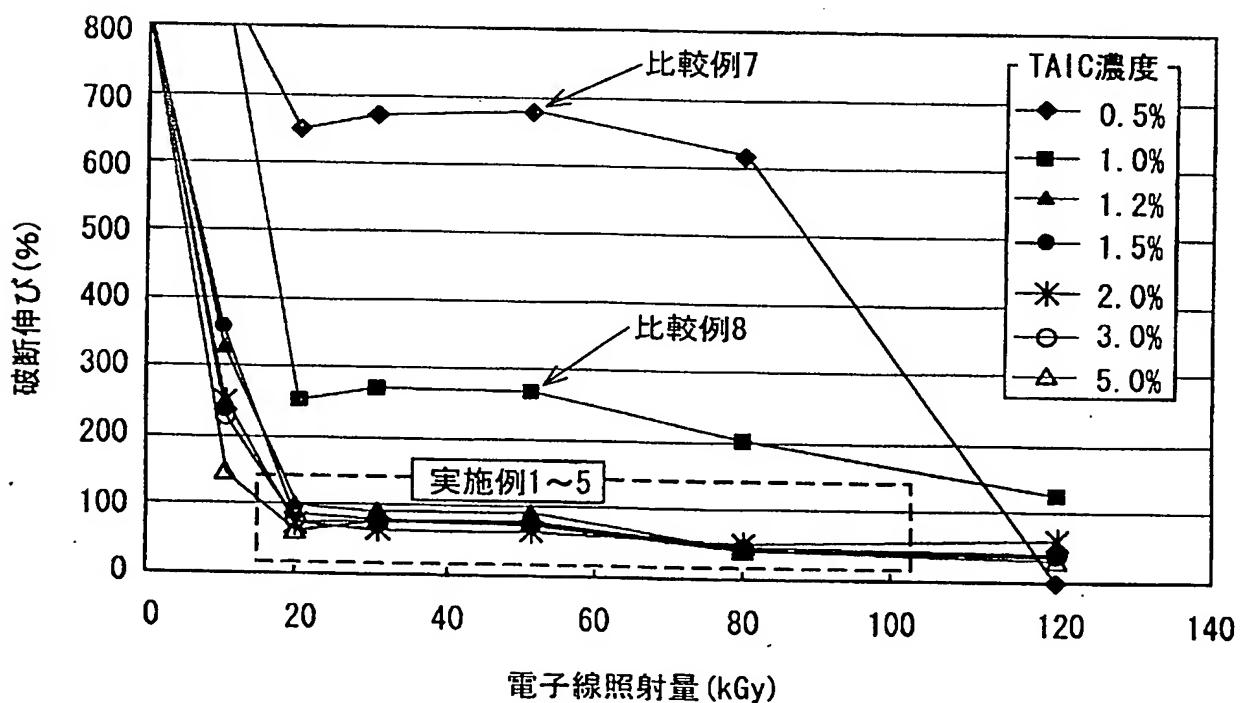


THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図2]

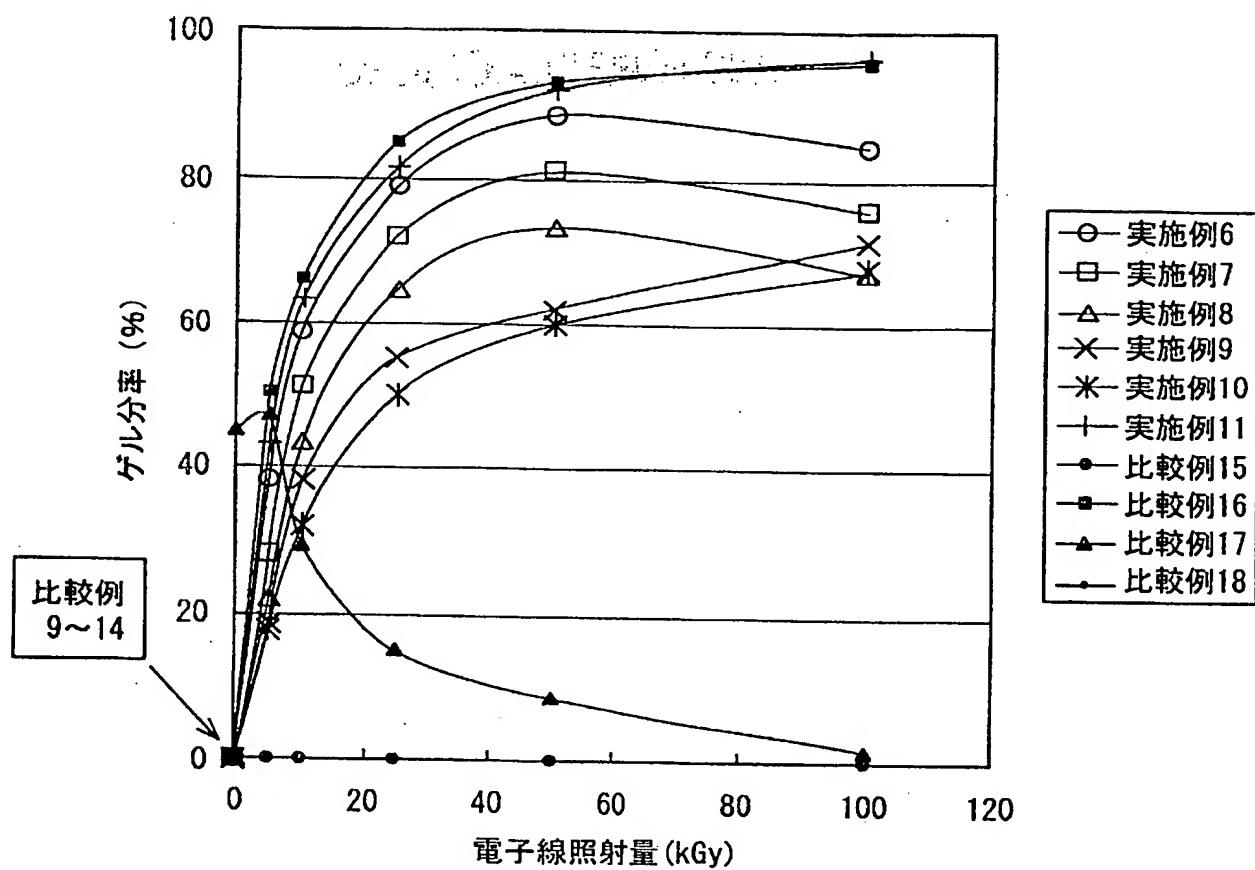


[図3]



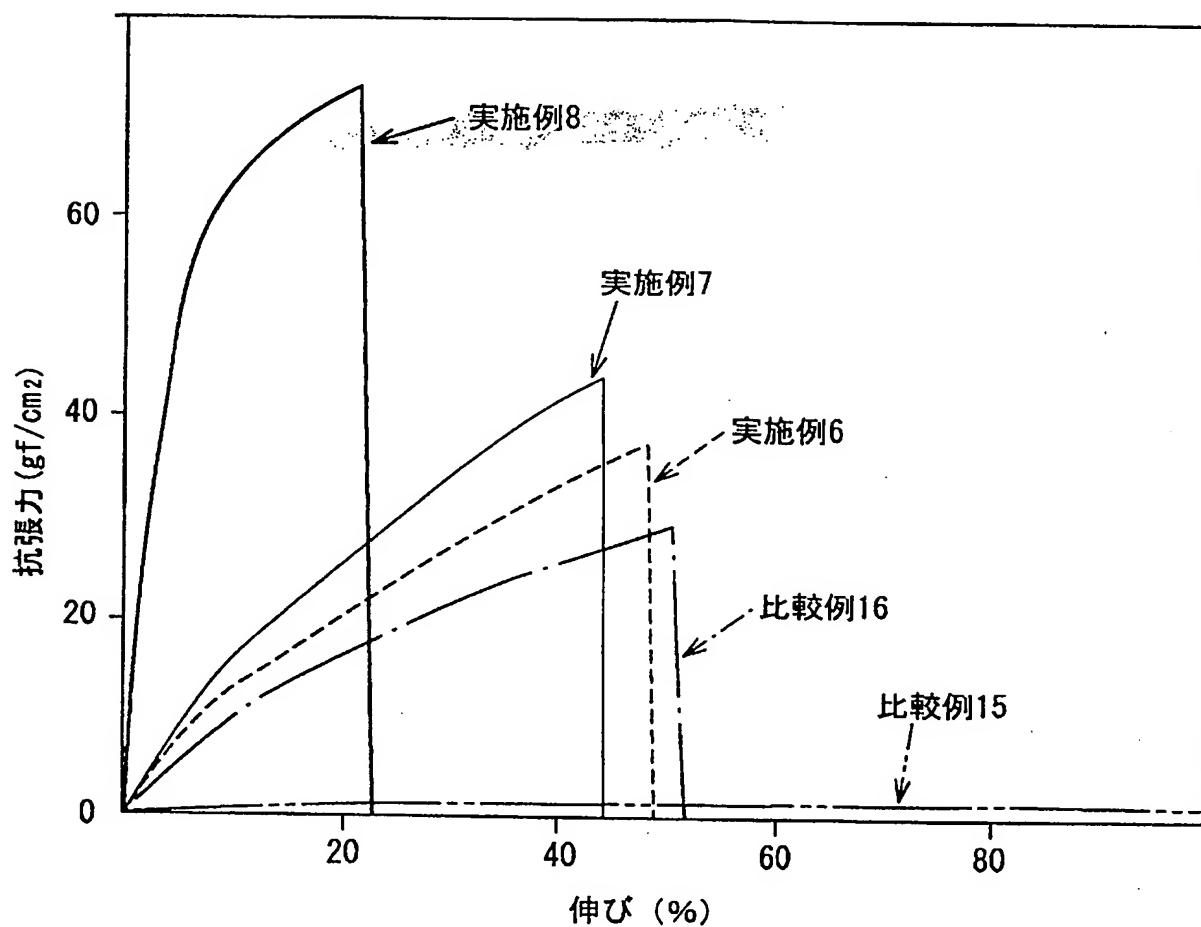
THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図4]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

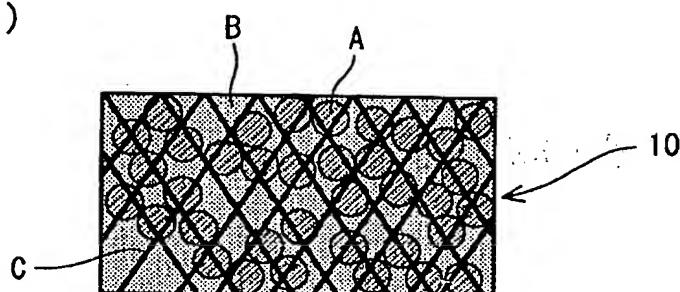
[図5]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

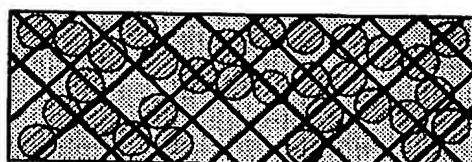
[図6]

(A)



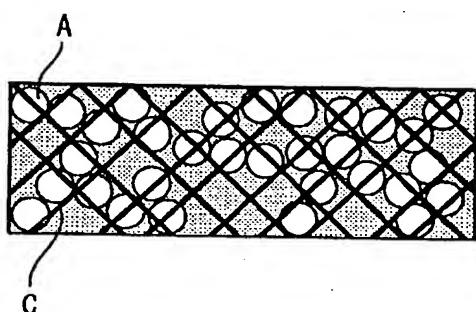
(モノマーによる網目構造)

(B)



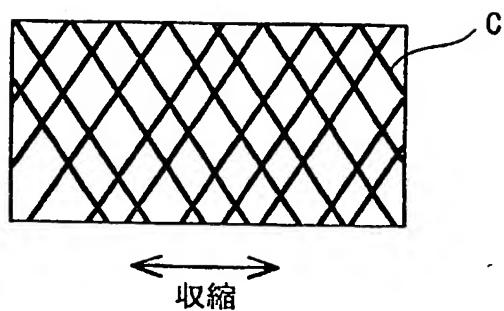
(160~180°Cでの延伸後の構造)

(C)



(ガラス転移後温度付近で加熱)

(D)

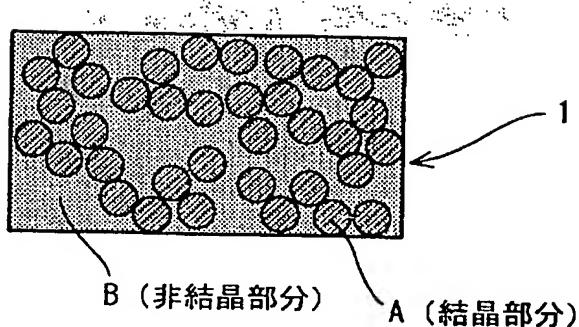


(融点以上で加熱)

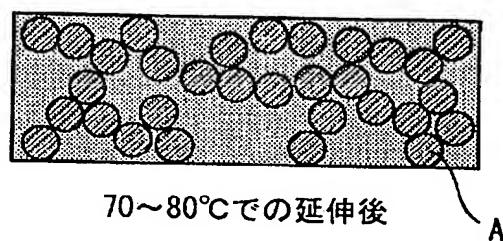
THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図7]

(A)

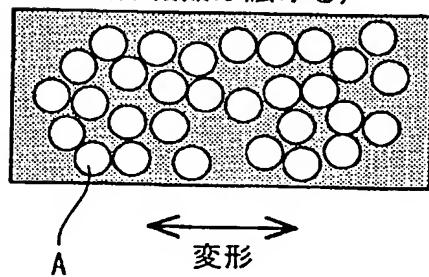


(B)



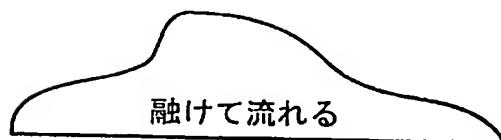
(C)

ガラス転移点以上
(非結晶は融ける)



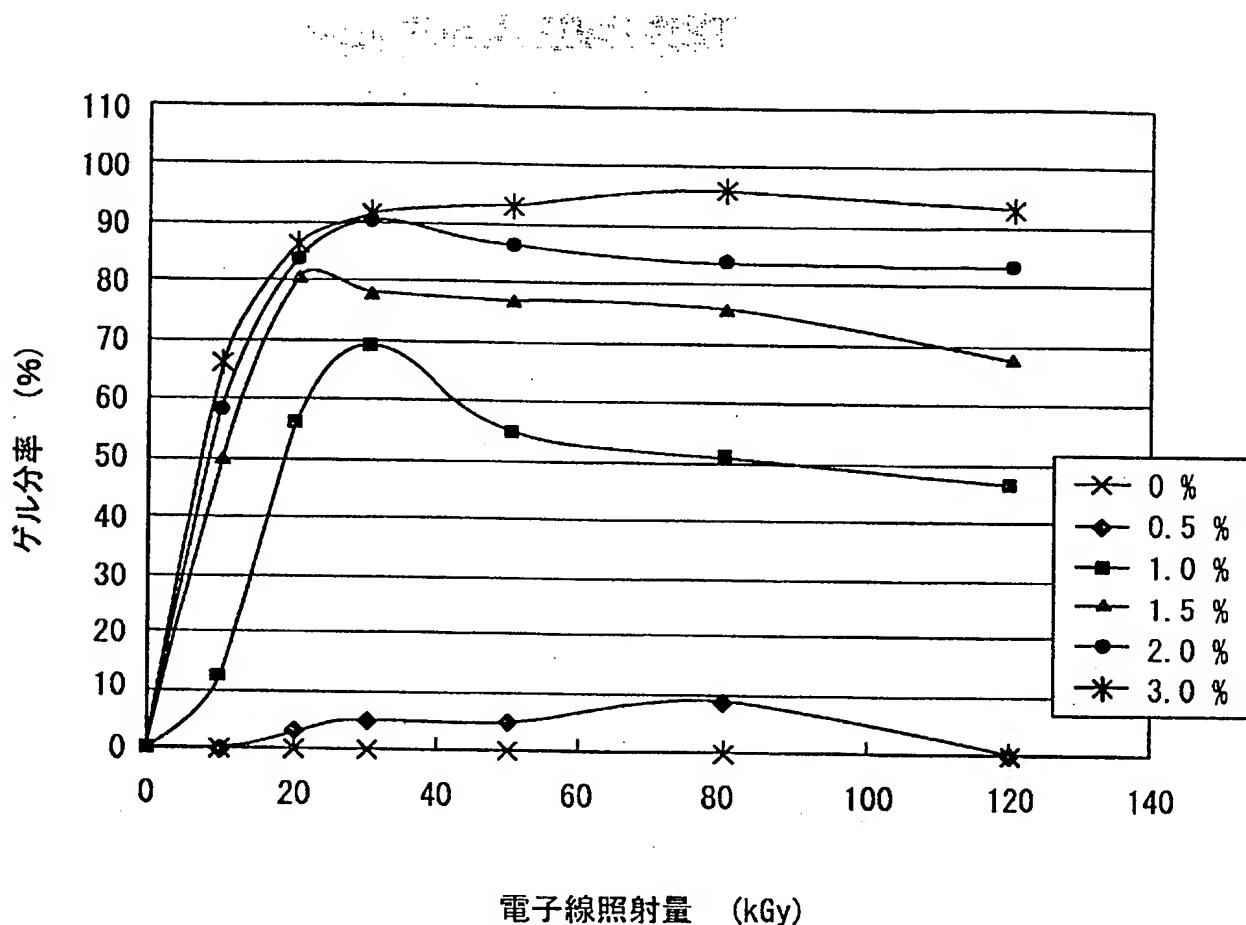
(D)

融点以上
(結晶も融ける)



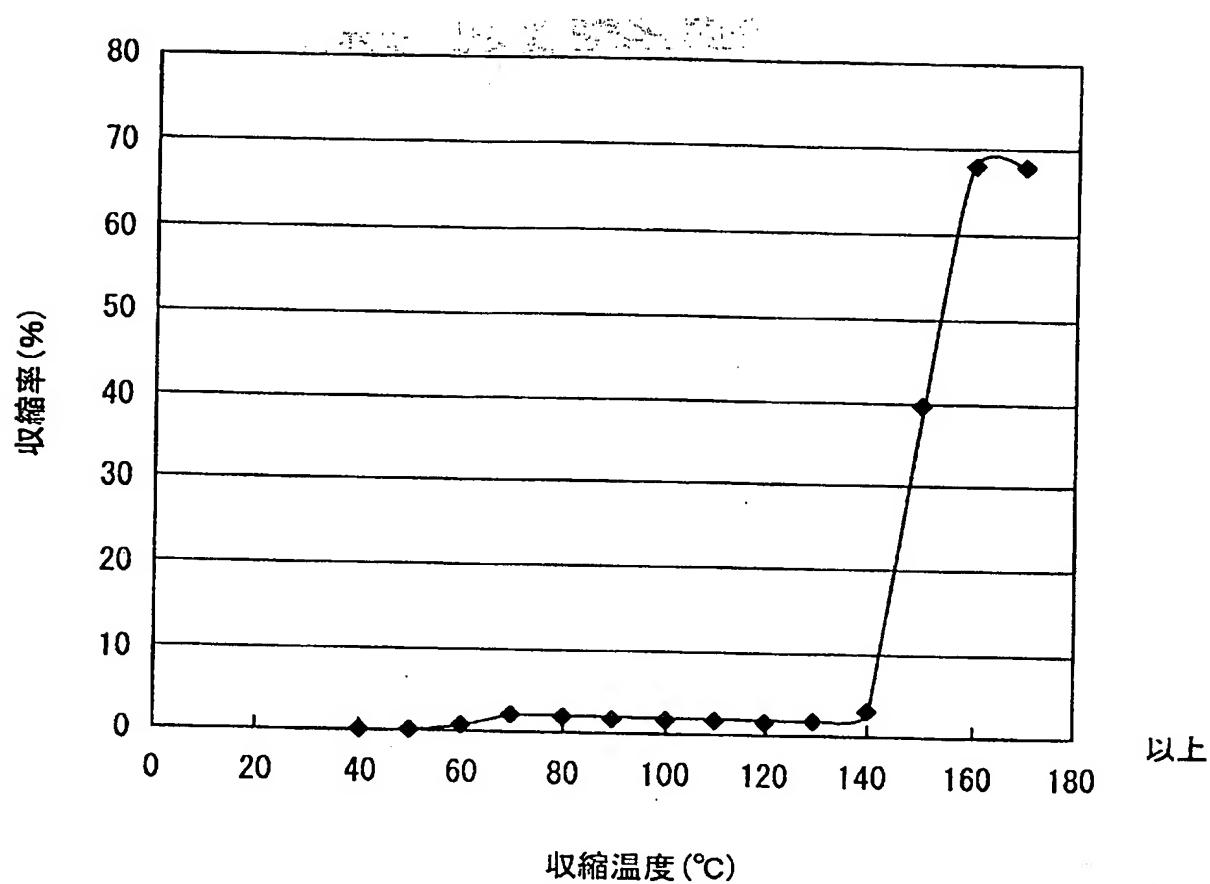
THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図8]



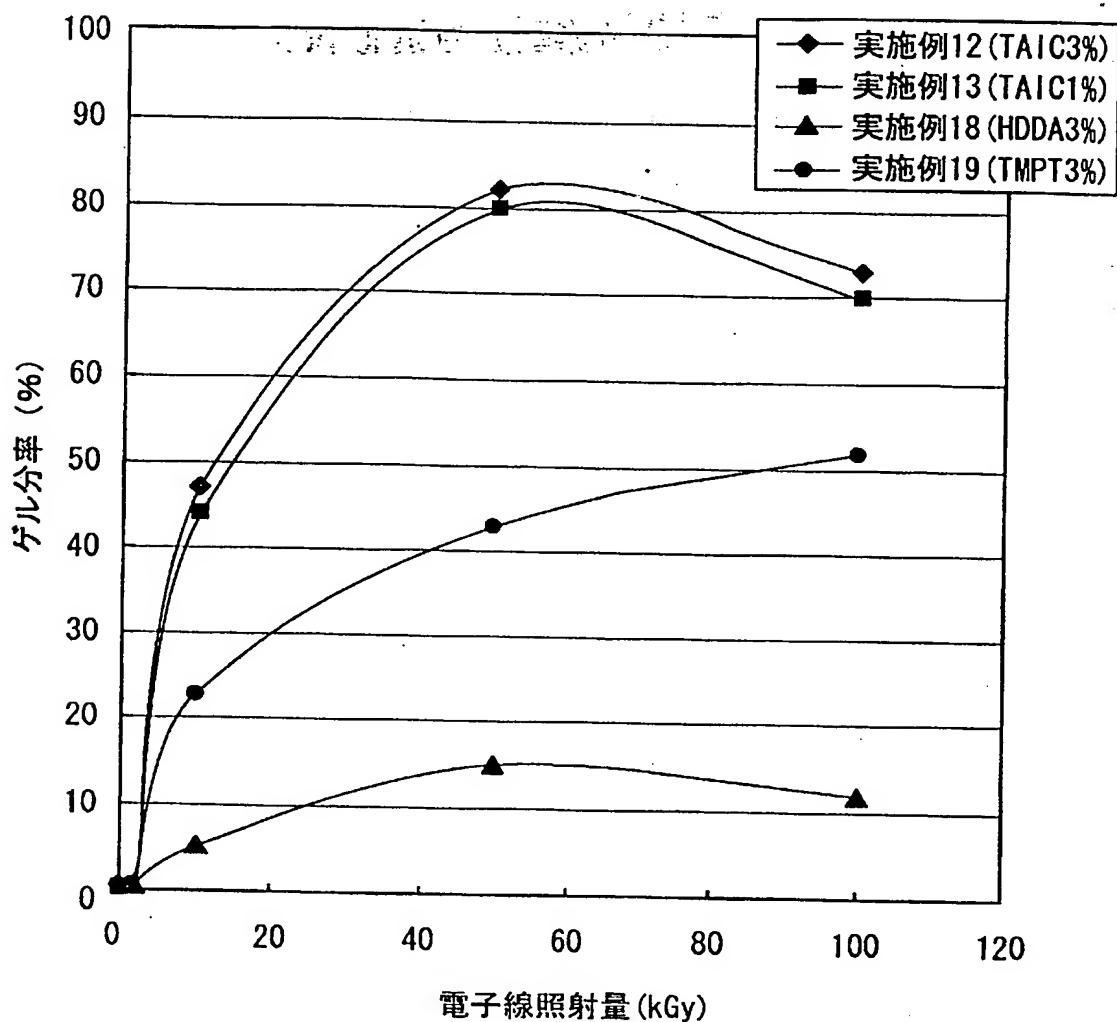
THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図9]



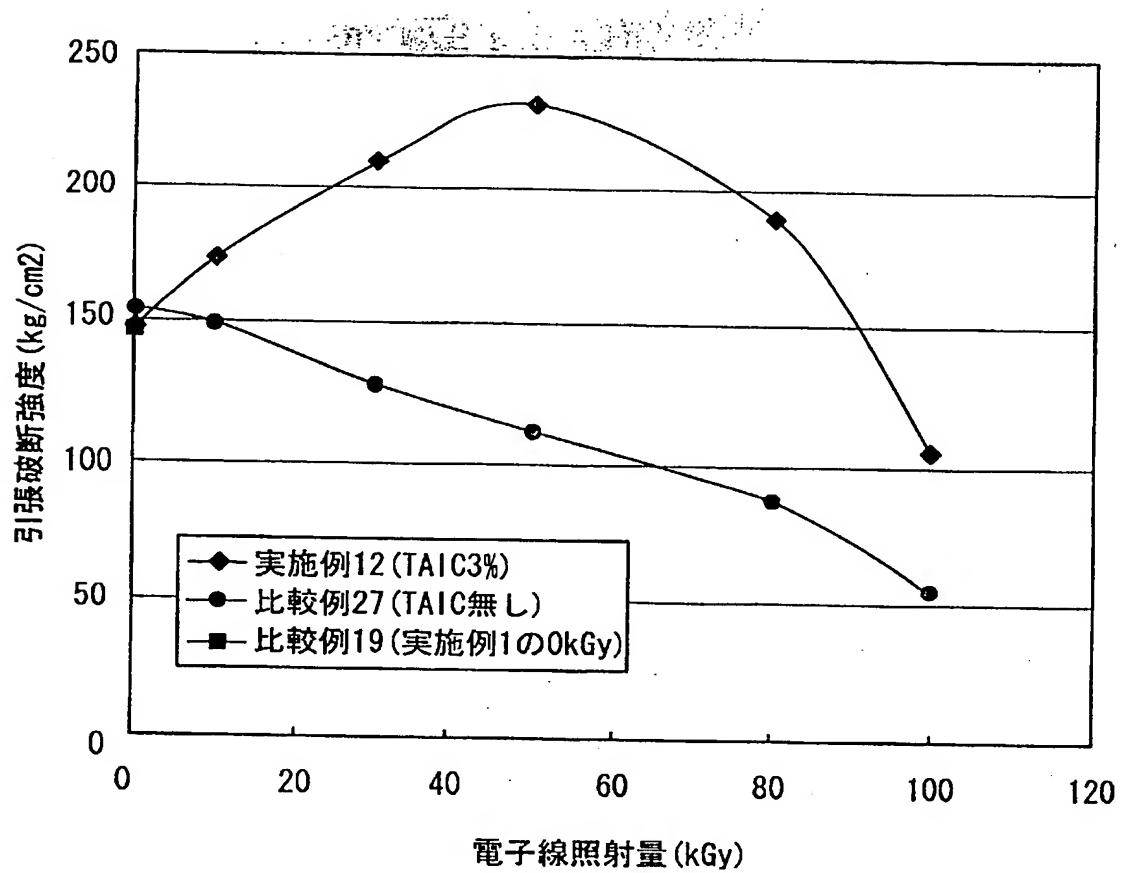
THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図10]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

[図11]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J3/24, C08B15/10, C08B31/00, C08B37/00, C08J7/00, C08L1/00, C08L3/00, C08L5/00, C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J3/24-3/28, C08J7/00, C08L1/00-5/00, C08L67/00-67/02, C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-114921 A (Kabushiki Kaisha BMG), 16 April, 2002 (16.04.02), Claims 1, 2, 5; Par. Nos. [0012], [0014], [0015] (Family: none)	1-6
A	JP 2000-159802 A (Japan Corn Starch Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims 8, 9 (Family: none)	7-14, 21-27
A	JP 2003-221499 A (Gunze Ltd.), 05 August, 2003 (05.08.03), Claim 1 (Family: none)	15-20

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2004 (04.11.04)Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08J 3/24, C08B 15/10, C08B 31/00, C08B 37/00,
 C08J 7/00, C08L 1/00, C08L 3/00, C08L 5/00,
 C08L 67/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08J 3/24- 3/28, C08J 7/00, C08L 1/00- 5/00
 C08L 67/00- 67/02, C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-114921 A (株式会社ビーエムジー) 2002. 04. 16、【請求項1】、【請求項2】、【請求項5】、段落【0012】、【0014】、【0015】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-159802 A (日本コーンスターク株式会社) 2000. 06. 13、【請求項8】、【請求項9】 (ファミリーなし)	7-14、 21-27

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 11. 2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聰

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-221499 A (グンゼ株式会社) 2003.08.05、【請求項1】 (ファミリーなし)	15-20